

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

**LORENA CRISTINA ABRAHÃO GOBBI**

**TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA POR  
ELETROFLOCULAÇÃO**

**SÃO MATEUS  
2013**

LORENA CRISTINA ABRAHÃO GOBBI

## **TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA POR ELETROFLOCULAÇÃO**

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

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

SÃO MATEUS

2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

G574t           Gobbi, Lorena Cristina Abrahão, 1988-  
Tratamento de água oleosa por eletrofloculação / Lorena  
Cristina Abrahão Gobbi. – 2013.  
120 f. : il.

Orientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.  
Dissertação (Mestrado em Energia) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Eletrólise. 2. Alumínio. 3. Eletrodos. 4. Energia. 5. Emulsão  
O/A. I. Porto, Paulo Sérgio da Silva. II. Universidade Federal do  
Espírito Santo. Centro Universitário Norte do Espírito Santo. III.  
Título.

CDU: 620.9

---

**LORENA CRISTINA ABRAHÃO GOBBI**

**TRATAMENTO DE ÁGUA OLEOSA POR  
ELETROFLOCULAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do grau de mestre em Energia.

Aprovada em 19 de agosto de 2013.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

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

---

**Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa**  
**Universidade Estadual de Campinas**

---

**Profa. Dra. Sandra Mara Santana Rocha**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

Aos meus pais e minha família pelo apoio incondicional, principalmente a minha querida mãe pelo amor e incentivo.

## AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, gostaria de agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço a Deus por iluminar todos meus caminhos.

Agradeço a minha mãe por conseguir me acalmar e me incentivar quando precisei.

Aos meus irmãos que sempre torceram pelo meu sucesso.

Agradeço aos meus amigos pela descontração, fazendo com que meu cotidiano seja mais feliz e animado.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto pela orientação, confiança e contribuições ao longo deste projeto.

À Profa. Dra. Sandra Mara Santana Rocha pelo empréstimo de material e colaboração.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa pelos comentários valiosos.

À aluna de iniciação científica Izabela Lombardi Nascimento, que foi essencial na fase de elaboração dos resultados.

Aos professores, técnicos e colegas dos Laboratórios Experimental de Petróleo (LabPetro) e do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP), na Universidade Federal do Espírito Santo, *campus* Goiabeiras, em Vitória/ES pelas análises, ajuda e companheirismo.

Aos professores, técnicos e colegas dos Laboratórios de Química Geral e Analítica e Química Orgânica Experimental, Ecologia de Restinga e Mata Atlântica e Biologia Estrutural, na Universidade Federal do Espírito Santo, *campus* São Mateus, em São Mateus/ES pelas contribuições e auxílio na realização das análises.

À CAPES, pela bolsa de mestrado.

“É preferível cumprir a mais humilde tarefa do mundo que desprezar meia hora.”

Goethe

## RESUMO

A técnica de eletrofloculação foi utilizada empregando-se eletrodos de alumínio para separar o óleo do efluente sintético contendo uma concentração média de 200 mg/L de óleo cru. Para avaliar a sua viabilidade, foram determinados os percentuais de remoção de demanda química de oxigênio (DQO) e óleos e graxas totais (TOG), a concentração de sólidos totais, voláteis e fixos, a condutividade elétrica, o pH, a acidez e a alcalinidade total das amostras do efluente oleoso ao longo do tratamento. Estimou-se, também, o custo energético e operacional para o desenvolvimento da técnica. Neste trabalho construiu-se um reator eletrolítico, de bancada, com capacidade de 4 litros. Em seu interior, eletrodos de alumínio em arranjo paralelo foram conectados a uma placa alternadora de polaridade e a uma fonte de corrente contínua. Testes preliminares foram realizados para definir a melhor relação área do eletrodo por volume de efluente quanto à remoção de DQO. A partir destes testes, fixou-se o maior eletrodo (13,0 X 6,5 X 0,2 cm) por ter apresentado a melhor condição (cerca de 90%). Nos resultados foram verificados: aumento do pH e da alcalinidade; redução da acidez; a condutividade elétrica e a concentração de sólidos não apresentaram variações significativas em seus valores durante o tratamento; a média de remoção de TOG foi de 96%, enquanto que a de DQO foi de 81%. No fim da eletrólise, o efluente resultante ficou qualitativamente transparente. A análise estatística para condutividade elétrica e concentração de sólidos totais mostrou que estas dependem significativamente da concentração de eletrólito no meio (NaCl). Para a DQO e o TOG, somente a distância entre os eletrodos foi o fator significativo. Já a variação de pH inicial não apresentou significância em relação as variáveis analisadas. Quanto ao custo energético, a técnica de eletrofloculação foi, em média R\$ 0,32/m<sup>3</sup>, um consumo do eletrodo de 0,60 g e um custo operacional R\$ 3,41/m<sup>3</sup>. Frente aos resultados, constatou-se que é possível utilizar a técnica de eletrofloculação no tratamento de água oleosa devido aos valores técnico-econômicos melhores em comparação com a literatura.

Palavras-chave: Emulsão O/A. Eletrólise. Eletrodos de alumínio. Eficiência energética.

## ABSTRACT

An electroflocculation technique using aluminum electrodes to separate oil from synthetic oily water with an average concentration of 200 mg/L of crude oil was used. To evaluate the viability of the technique, the percentage of chemical oxygen demand (COD) and oil and grease content removed, the concentration of total solids, volatile and stable, electrical conductivity, pH, total alkalinity and acidity of the oily effluent samples during treatment were found. We also estimated the operational energy cost for the application of the technique. In this work we built a reactor electrolyte bench with capacity of 4 liters. In its interior, aluminum electrodes were connected in parallel arrangement to a polarity inverter plate and to an external power source. Preliminary tests were carried out to find the best area of electrode to volume of effluent ratio for the COD removal. From these tests, we used the largest electrode (13.0 X 6.5 X 0.2 cm) because it presented the best condition (about 90%). The results show an increase in pH and alkalinity, reduction in acidity, while electric conductivity and concentration of solids showed little deviation during the treatment. The average percent removal was 96% of oil and grease content, while the COD was 81%. The effluent resulting from the electrolysis was qualitatively transparent to the visible eye. Statistical analysis for electrical conductivity and total solids showed that they depend significantly on the concentration of electrolyte (NaCl) in the medium. For COD and oil and grease content, only the distance between the electrodes was a significant factor. The variation of initial pH was not significant in relation to the variables. As for the energy cost, the electroflocculation costs on average R\$ 0.32 / m<sup>3</sup>, the electrode consumption was 0.60 g and the operating cost R\$ 3.41 / m<sup>3</sup>. These results show that it is possible to use the technique in oily water treatment due to better technical and economic values, compared with the literature.

Key-words: Emulsion O/A. Electrolysis. Aluminum electrodes. Energy efficiency.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1:	Produção mensal do Petróleo total (m <sup>3</sup> ) no Brasil.....	23
Figura 3.2:	Produção mensal do Petróleo total (m <sup>3</sup> ) no Estado de Espírito Santo.....	24
Figura 3.3:	Esquema do tratamento de água.....	31
Figura 3.4:	Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos de escala de bancada.....	35
Figura 3.5:	Hidrólise do Alumínio em função do pH.....	39
Figura 3.6:	Log da concentração das espécies químicas de Fe (III) em solução aquosa em função do pH.....	41
Figura 3.7:	Log da concentração das espécies químicas de Fe (II) em solução aquosa em função do pH.....	41
Figura 3.8:	Diagrama esquemático de um reator de eletrofloculação com eletrodos monopares paralelos em escala de bancada.....	43
Figura 4.1:	Agitador modelo T18 <i>basic</i> ULTRA-TURRAX® .....	55
Figura 4.2:	Diagrama esquemático do reator eletrolítico de bancada.....	57
Figura 4.3:	Reator eletrolítico (vista lateral e superior).....	57
Figura 4.4:	Eletrodo monopolar de alumínio.....	58
Figura 4.5:	Unidade piloto de eletrofloculação.....	59
Figura 5.1:	Fotos do reator eletrolítico em diferentes tempos de tratamento, respectivamente (a) efluente bruto, (b) após 5 minutos e (c) 30 minutos, da esquerda para a direita.....	70
Figura 5.2:	Foto da espuma gerada durante a eletroflotação.....	71
Figura 5.3:	Foto da camada de bolhas formada no decorrer do tratamento.....	71
Figura 5.4:	Foto da formação de bolhas nos eletrodos de alumínio.....	72

Figura 5.5:	Aspecto visual do efluente bruto (1) e após o tratamento com eletrofloculação no tempo de eletrólise de (2) 5 minutos, (3) 10 minutos, (4), 20 minutos e (5) 30 minutos.....	72
Figura 5.6:	Curva de calibração de DQO.....	73
Figura 5.7:	Curva de calibração de TOG.....	74
Figura 5.8:	Eletrodos de alumínio com tamanhos diferentes.....	76
Figura 5.9:	Efeito do tempo de eletrólise na eficiência de remoção de DQO para os três eletrodos de alumínio.....	76
Figura 5.10:	Efeito do tempo de eletrólise no TOG.....	78
Figura 5.11:	Efeito do tempo de eletrólise na DQO e no seu percentual de remoção	79
Figura 5.12:	Efeito do tempo de eletrólise no pH das amostras para (a) um pH inicial igual a 4 e (b) um pH inicial igual a 8.....	80
Figura 5.13:	Efeito do tempo de eletrólise na condutividade elétrica das amostras...	81
Figura 5.14:	Efeito do tempo de eletrólise na concentração de (a) Sólidos Totais e (b) Sólidos Fixos.....	81
Figura 5.15:	Efeito do tempo de eletrólise na acidez das amostras.....	83
Figura 5.16:	Efeito do tempo de eletrólise na alcalinidade das amostras.....	83
Figura 5.17:	Gráfico de Pareto para a condutividade elétrica.....	84
Figura 5.18:	Gráfico dos efeitos para a resposta condutividade elétrica.....	85
Figura 5.19:	Gráfico de cubo para a resposta condutividade elétrica.....	85
Figura 5.20:	Gráfico de Pareto para a concentração de Sólidos Totais.....	86
Figura 5.21:	Gráfico dos efeitos para a resposta concentração de Sólidos Totais.....	87
Figura 5.22:	Gráfico de cubo para a resposta concentração de Sólidos Totais.....	87
Figura 5.23:	Gráfico de Pareto para a constante de velocidade $k_{DQO}$ .....	88
Figura 5.24:	Gráfico dos efeitos para a resposta constante de velocidade $k_{DQO}$ .....	89
Figura 5.25:	Gráfico de cubo para a resposta constante de velocidade $k_{DQO}$ .....	89

Figura 5.26:	Gráfico de Pareto para a constante de velocidade $k_{TOG}$ .....	90
Figura 5.27:	Gráfico dos efeitos para a resposta constante de velocidade $k_{TOG}$ .....	91
Figura 5.28:	Gráfico de cubo para a resposta constante de velocidade $k_{TOG}$ .....	91
Figura 5.29:	Análise microscópica (Zoom 40x): (a) Emulsão inicial e (b) Flocos de alumínio.....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	23
Tabela 3.2: Tecnologias de tratamento de água produzida.....	33
Tabela 3.3: Principais etapas do tratamento primário das águas residuais de refinarias.....	34
Tabela 3.4: Características específicas das pesquisas realizadas.....	53
Tabela 4.1: Características do óleo proveniente da bacia sedimentar do Espírito Santo.....	56
Tabela 4.2: Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial $2^3$ .....	69
Tabela 5.1: Dimensões dos eletrodos de alumínio.....	75
Tabela 5.2: Concentração de Sólidos Voláteis das amostras em relação ao tempo de eletrólise.....	82
Tabela 5.3: Consumo dos eletrodos para cada experimento.....	92
Tabela 5.4: Consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ) para cada experimento.....	93
Tabela 5.5: Custo de operação para cada experimento.....	94

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

a – Custo de energia	[R\$/kWh]
<i>Abs</i> – Absorbância	[ - ]
b – Custo mássico da placa do material do eletrodo	[R\$/kg]
$C_{DQO}$ – Concentração de DQO	[mg O <sub>2</sub> /L]
$C_{eletrodo}$ – Consumo do eletrodo por volume de efluente	[kg/m <sup>3</sup> ]
$C_{energia}$ – Consumo de energia	[kWh/m <sup>3</sup> ]
$C_{operação}$ – Custo de operação	[R\$/m <sup>3</sup> ]
$C_{TOG}$ – TOG	[mg O <sub>2</sub> /L]
$C_0$ – DQO inicial ou de TOG	[mg/L]
$C_t$ – DQO ou TOG no tempo t	[mg/L]
ddp – Diferença de potencial	[V]
$DQO_{t=0}$ – DQO inicial antes do início da eletrólise	[mg O <sub>2</sub> /L]
$DQO_{t=x}$ – DQO durante a eletrólise no tempo x	[mg O <sub>2</sub> /L]
%DQO – Remoção de DQO	[ - ]
e <sup>-</sup> – Elétron	
F – Constante de Faraday	[C/mol]
F <sub>c</sub> – Fator de correção volumétrico	[ - ]
k – Constante de velocidade de remoção	[1/min]
i – Corrente elétrica	[A]
M – Metal	
$\mathcal{M}$ – Massa molar do elemento predominante do eletrodo	[g/mol]
$M_{el}$ – Massa do eletrodo	[g]

$n$ – Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo	[ - ]
$P_1$ – Massa do cadinho vazio após 30 min em mufla a 550°C	[g]
$P_2$ – Massa do cadinho com amostra depois de retirado da estufa a 103°C	[g]
$P_3$ – Massa do cadinho com amostra após 30 min em mufla a 550°C	[g]
pH – Potencial hidrogeniônico	[ - ]
$R^2$ – Coeficiente de correlação	[ - ]
ST – Sólidos Totais	[mg/L]
$t$ – Tempo de eletrólise	[s]
$t'$ – Tempo de eletrólise	[h]
$TOG_{t=0}$ – TOG inicial antes do início da eletrólise	[mg/L Óleo]
$TOG_{t=x}$ – TOG durante a eletrólise no tempo $x$	[mg/L Óleo]
$\%TOG$ – Remoção de TOG	[ - ]
$U$ – Tensão elétrica aplicada no sistema	[V]
$V$ – Volume de efluente tratado	[m <sup>3</sup> ]
$V_{amostra}$ – Volume da amostra	[mL]
$V_0$ – Volume gasto da solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L na titulação	[mL]
$V_1$ – Volume gasto da solução de ácido sulfúrico 0,01 mol/L na titulação	[mL]
$V_T$ – Volume total gasto de ácido sulfúrico 0,01 mol/L na titulação	[mL]

## **Siglas**

ANP – Agência Nacional do Petróleo

BAT – Melhores Técnicas Disponíveis (Best Available Techniques)

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e os Xilenos (o-xileno, m-xileno e p-xileno)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EF – Eletrofloculação

HPA – Compostos policíclicos aromáticos

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos

MPPE – Extração com Polímeros de Macroporos (Macro Porous Polymer Extraction)

NBR – Norma Brasileira

NFD – Naftalenos, Fenantrenos e Dibenzotiofenos

p.a. – Pureza analítica

PVC – Cloreto de polivinila

STD – Sólidos Totais Dissolvidos

TOG – Teor de Óleos e Graxas

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVO.....</b>	<b>20</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1. Petróleo.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Água Produzida.....</b>	<b>24</b>
<b>3.3. Problemática Associada à Água Produzida.....</b>	<b>27</b>
<b>3.4. Destino da Água Produzida.....</b>	<b>28</b>
3.4.1. <i>Lançamento no mar e reinjeção em campos terrestres .....</i>	<i>29</i>
3.4.2. <i>Meio ambiente.....</i>	<i>30</i>
<b>3.5. Tratamento da Água Produzida .....</b>	<b>30</b>
<b>3.6. Eletrofloculação .....</b>	<b>34</b>
3.6.1. <i>Tipos de reações envolvidas no processo de eletrofloculação ....</i>	<i>37</i>
3.6.2. <i>Reator de eletrofloculação .....</i>	<i>42</i>
3.6.3. <i>Parâmetros associados à eletrofloculação.....</i>	<i>44</i>
3.6.4. <i>Vantagens e desvantagens da Eletrofloculação .....</i>	<i>50</i>
<b>3.7. Principais pesquisas em eletrofloculação .....</b>	<b>52</b>
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>55</b>
<b>4.1. Água Oleosa Sintética .....</b>	<b>55</b>
<b>4.2. Sistema Experimental.....</b>	<b>56</b>
<b>4.3. Procedimento Experimental.....</b>	<b>59</b>
<b>4.4. Metodologia Analítica .....</b>	<b>60</b>
4.4.1. <i>Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método Colorimétrico .....</i>	<i>60</i>
4.4.2. <i>Determinação do Teor de óleos e graxas (TOG) – Método Colorimétrico .....</i>	<i>61</i>
4.4.3. <i>Determinação de pH .....</i>	<i>63</i>

4.4.4.	<i>Determinação da Condutividade Elétrica</i> .....	63
4.4.5.	<i>Determinação de Sólidos Voláteis, Fixos e Totais</i> .....	64
4.4.6.	<i>Acidez</i> .....	65
4.4.7.	<i>Alcalinidade</i> .....	66
4.5.	<b>Metodologia Estatística</b> .....	68
5.	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	70
5.1.	<b>Curvas de calibração</b> .....	72
5.2.	<b>Determinação da melhor relação área/volume</b> .....	75
5.3.	<b>Tempo de eletrólise</b> .....	77
5.4.	<b>Planejamento Fatorial</b> .....	84
5.4.1.	<i>Condutividade Elétrica</i> .....	84
5.4.2.	<i>Sólidos Totais</i> .....	86
5.4.3.	<i>Demanda Química de Oxigênio</i> .....	88
5.4.4.	<i>Teor de Óleos e Graxas</i> .....	90
5.5.	<b>Consumo dos eletrodos</b> .....	92
5.6.	<b>Consumo energético</b> .....	92
5.7.	<b>Custo de operação</b> .....	94
5.8.	<b>Mecanismo de desestabilização eletroquímico</b> .....	95
6.	<b>CONCLUSÃO</b> .....	96
7.	<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	97
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	98
	<b>APÊNDICE A: Dados Referentes à DQO</b> .....	108
	<b>APÊNDICE B: Dados Referentes ao TOG</b> .....	112
	<b>APÊNDICE C: Dados Estatísticos</b> .....	115
	<b>APÊNDICE D: Equação para o Cálculo de <math>k_{DQO}</math> e <math>k_{TOG}</math></b> .....	120

## 1. INTRODUÇÃO

A energia é um elemento básico e fundamental para o funcionamento do mundo moderno. Existem formas diferentes para se obter ou produzir energia. Entretanto, algumas delas causam mais impacto ao meio ambiente, outras são mais sustentáveis. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP), o petróleo ocupa uma posição de destaque na matriz energética brasileira, com aproximadamente 30% da produção de energia primária. Porém, a água atuante no processo extrativo do petróleo e de seus derivados apresenta contaminantes indesejáveis durante a sua produção.

A evolução dos processos industriais implica em aumento da geração de resíduos. Dentre estes, merece destaque os efluentes líquidos, visto que o lançamento destes nos rios e mares se caracteriza como um problema de graves proporções, particularmente no que se refere às condições de saúde pública e à integridade do meio ambiente (CERQUEIRA, 2000). Preocupando-se com os recursos naturais, sistemas de tratamento para águas contaminadas vêm sendo estudados, baseados na perspectiva de reuso, recuperação e reciclagem do efluente tratado. Espera-se que as pesquisas sejam eficientes e que os custos energéticos e operacionais investidos em benefício do meio ambiente sejam o menor possível.

Embora grandes avanços tenham ocorrido, nos últimos anos destaca-se, no tratamento de águas residuais, a utilização de processos eletrolíticos como a eletrofloculação. Não somente o estudo pontual deste método, mas a possibilidade de combiná-lo com outras técnicas em prol do aumento da eficiência do processo de separação. A eletrofloculação é uma técnica que emprega corrente elétrica, envolvendo reatores eletroquímicos, nos quais são gerados coagulantes *in situ*, por oxidação eletrolítica de um material apropriado. Geralmente, utilizam-se eletrodos de ferro ou alumínio, devido ao baixo custo, por serem eficazes e de fácil disponibilidade no mercado.

Dessa forma, a eletrofloculação vem despertando interesse devido à sua simplicidade de operação e aplicação em diversos tipos de tratamentos de efluentes como, por exemplo: a descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997), o tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco (CRESPILO et al., 2004) e de óleo (MOSTEFA; TIR, 2004; SANTOS et al., 2006), lavanderias (GE et

al., 2004), a remoção de íon fluoreto (SHEN et al., 2003), a remoção de polifenóis (CRESPILHO; REZENDE, 2004), os tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN et al., 2004), de efluentes têxteis (CERQUEIRA, 2006) e de refinarias de petróleo (EL-NAAS, 2009).

As indústrias produtoras de petróleo têm enfrentado problemas em relação ao grande volume de água produzida formada na produção de petróleo. Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo o volume de água gerada na produção tem um aumento de aproximadamente 70% em volume. Ao efetuar o tratamento do óleo produzido, reduzindo o teor de água a valores da ordem de 1% em volume, ocorre a geração de uma grande quantidade de água contendo óleo e outros contaminantes (MORAES et al., 2004). Assim, antes de ser disposta em corpos hídricos ou reinjetadas nos poços, esta água deve ser tratada de modo que se enquadre dentro dos limites impostos pela legislação vigente.

Outro aspecto relevante nas indústrias de petróleo é a presença de sais dissolvidos na água residual os quais originam vários problemas como corrosão em tubulações e perda de qualidade do óleo produzido. No processo de produção de petróleo é comum a coprodução de contaminantes não desejados onde se destaca a água produzida, geralmente, sob a forma emulsionada e com elevada salinidade (FRINHANI et al., 2007).

Como o principal contaminante da água produzida é o óleo remanescente, despertou-se o interesse em investigar a aplicação da técnica de eletrofloculação para tratar este efluente (água oleosa). A finalidade deste estudo foi obter um produto clarificado que poderia ser descartado de forma segura ou reutilizado no processo industrial. O custo operacional também foi estimado levando-se em consideração o consumo de material e energético, representando um dos principais parâmetros na aplicação de métodos de tratamento de efluentes.

## 2. OBJETIVO

- Objetivo geral

Investigar o uso da técnica de eletrofloculação no processo de separação (óleo/água) de uma água oleosa sintética.

- Objetivos específicos

- caracterizar o efluente industrial sintético antes e após o tratamento por eletrofloculação;
- investigar a eficiência do processo quanto à redução da carga orgânica e do teor de óleo presente no efluente;
- analisar quais variáveis de estudo exercem maior efeito sobre a eficiência do processo de separação;
- analisar os custos de energia e operacionais.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. *Petróleo*

A participação do petróleo na vida do homem ocorre desde os tempos bíblicos. Na antiga babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume usado na calefação de embarcações (THOMAS, 2001). Os egípcios o utilizaram para embalsamar os mortos, bem como na construção das pirâmides, enquanto que os gregos e os romanos aplicaram-no para fins bélicos. No século XVIII o petróleo começou a ser usado comercialmente. Os primeiros poços de petróleo foram perfurados nos Estados Unidos, sendo o primeiro sucesso de exploração registrado em 1859 pelo coronel Edwin L. Drake (MENDONÇA, 2004).

No Brasil, o início da exploração do petróleo ocorreu em Lobato, no estado da Bahia, em 1939, quase um século após o início das perfurações nos EUA (GABARDO, 2007). Até o final deste mesmo ano aproximadamente 80 poços tinham sido perfurados. Entretanto, o primeiro campo comercial foi descoberto apenas em 1941, em Candeias, BA (THOMAS, 2001).

Do latim *petra* (*rocha*) e *oleum* (óleo), petróleo é o nome dado às misturas naturais de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) que podem ser encontradas nos estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão em que estes compostos foram submetidos. Por esta razão, o petróleo pode aparecer em uma só fase ou em mais fases em equilíbrio (ROSA et al., 2006).

A composição global do petróleo pode ser definida pelo teor de hidrocarbonetos saturados, que compreende alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos); hidrocarbonetos aromáticos, que incluem moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (nafteno-aromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre; resinas e asfaltenos, que são componentes policíclicos de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio. Metais também podem aparecer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001; ZÍLIO; PINTO, 2002).

Existem diversas teorias sobre a origem do petróleo. Entre as principais estão a da origem estritamente mineral, defendida por Mendeleiev, Berthelot e Moissan (CEPETRO, 2008 apud GOMES, 2009) e a teoria orgânica, que a maioria dos geoquímicos concordam na qual essencialmente todos os hidrocarbonetos de petróleo e gás se originam da matéria orgânica depositada em rochas sedimentares (GABARDO, 2007).

A teoria mineral afirma que o petróleo se formou a partir de carburetos de alumínio e cálcio, os quais foram submetidos à hidrólise, dando origem aos hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, etc). Sob condições termoquímicas apropriadas teriam se polimerizado e condensado, originando o petróleo (GOMES, 2009). Já na Alemanha, o professor de química da Universidade de Bonn, Karl G. Bischof, pela primeira vez disse que petróleo se originava da lenta decomposição da matéria orgânica. Em 1893, nos Estados Unidos, Hunt elaborou sua teoria, afirmando que as menores formas de vida marinha eram as prováveis fontes do petróleo. Na Rússia, Vernadskii enfatizou o conceito de que óleos eram minerais sedimentários geneticamente relacionados à matéria orgânica (HUNT, 1995 apud GABARDO, 2007). Thomas (2001) explica que o tipo de hidrocarboneto gerado, óleo ou gás, é determinado pela constituição da matéria orgânica original (a matéria orgânica proveniente do fitoplâncton pode gerar hidrocarboneto líquido e a matéria orgânica vegetal lenhosa pode gerar hidrocarboneto gasoso) e pela intensidade do processo térmico atuante sobre a matéria.

Mais de 100 anos de investigações e pesquisas têm demonstrado que todas as jazidas comerciais de petróleo conhecidas são originadas da decomposição da matéria orgânica depositada em bacias sedimentares (GABARDO, 2007). O petróleo após ser gerado em uma rocha conhecida como geradora se desloca para outra denominada de rocha reservatório, onde se acumula. A condição para o armazenamento do petróleo nas rochas reservatório é a porosidade dessas rochas, ou seja, espaços vazios no seu interior, que variam de 5% a 35%. Estes espaços são capazes de armazenar o petróleo. Na parte mais alta se encontra o gás natural e na baixa o petróleo e a água. Os óleos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características também diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa densidade e viscosidade, liberando quantidade considerável de gás.

Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 3.1 (THOMAS, 2001).

Tabela 3.1 – Análise elementar de óleo cru típico (% em peso).

Elemento	Composição
Hidrogênio	11-14%
Carbono	83-87%
Enxofre	0,06-8%
Nitrogênio	0,11-1,7%
Oxigênio	0,1-2%
Metais	Até 0,3%

Fonte: Thomas (2001).

As produções mensais de petróleo no Brasil e no Estado do Espírito Santo são mostradas nas Figuras 3.1 e 3.2. Verifica-se que em ambos os casos ocorreu um aumento da produção em volume ao longo dos últimos 13 anos.

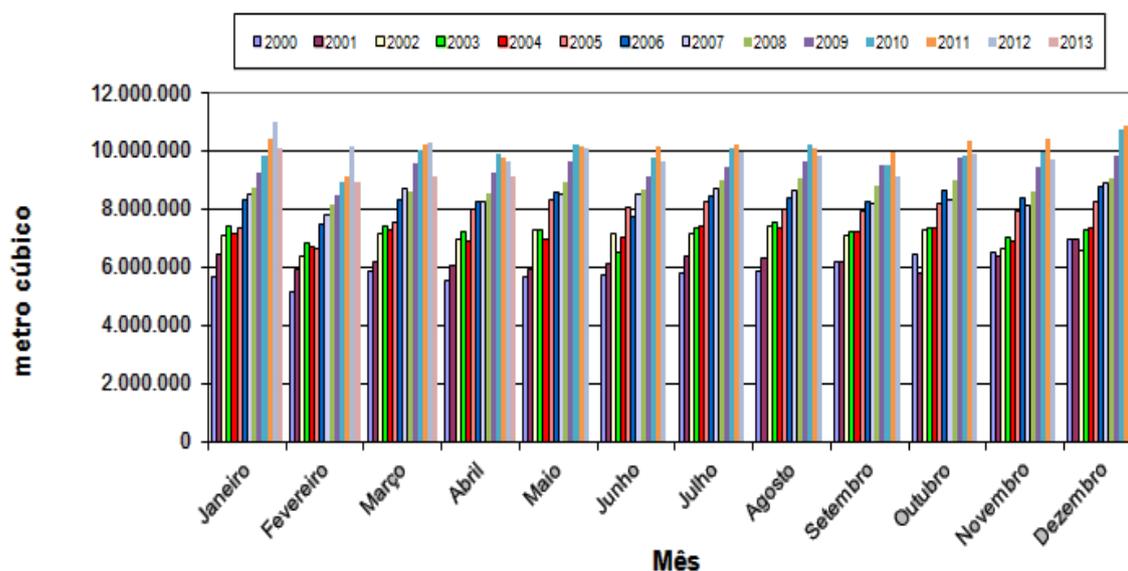


Figura 3.1 – Produção mensal do Petróleo total (m<sup>3</sup>) no Brasil.  
Fonte: ANP - Boletim Mensal de Produção (2013).

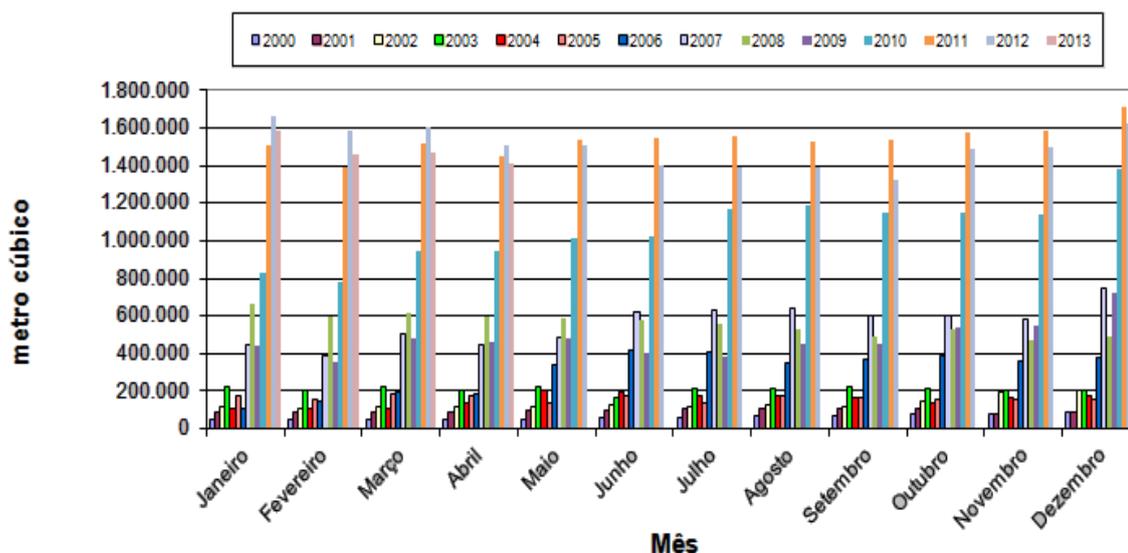


Figura 3.2 – Produção mensal do Petróleo total (m<sup>3</sup>) no Estado do Espírito Santo.  
Fonte: ANP - Boletim Mensal de Produção (2013).

### 3.2. Água Produzida

A água produzida é um subproduto indesejável presente nas extrações de petróleo. Sua origem ocorre na produção de petróleo, quando uma grande quantidade de água apresenta-se contida nas rochas subterrâneas (MORAES et al., 2004). A água produzida também pode ser gerada em acumulações de água, chamadas de aquíferos, que podem estar adjacentes às formações portadoras de hidrocarbonetos, ou ainda, pode ser devido à água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação de óleo (processos de recuperação secundária) (THOMAS, 2001).

Segundo Thomas (2001), as águas provenientes das formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam sais (carbonatos, sulfatos, cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio), micro-organismos e gases dissolvidos (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), além de sólidos em suspensão. Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas variam dependendo das características e profundidade do campo produtor de óleo, sendo, em média, três a quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g/L). Suas concentrações aumentam com a profundidade e guardam afinidades com as formações de onde provêm. As águas produzidas são,

também, mais ricas em cálcio do que em magnésio, apresentam pouca quantidade de sulfato e teores, um pouco mais elevados, de bário e estrôncio. Têm, geralmente, um pH menor que 7 e um teor de bicarbonato superior a 150 mg/L.

Diversos micro-organismos (bactérias, algas, fungos e outros) estão frequentemente presentes nas águas produzidas, podendo gerar em seus metabolismos substâncias de caráter corrosivo, como ácidos sulfúrico, sulfídrico, etc. Estas águas também apresentam sólidos provenientes das rochas (silte, argilas, etc.), de processos corrosivos (óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro, etc.) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfatos de bário, cálcio e estrôncio).

Em relação aos hidrocarbonetos presentes na água produzida, a classe de aromáticos é a que causa mais preocupação com relação ao descarte no meio ambiente. Esta classe apresenta diversos compostos cíclicos insaturados (algumas substâncias contêm heteroátomos tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre). Tais substâncias aromáticas possuem uma ampla faixa de características físicas, químicas, e propriedades biológicas, fazendo-se necessário classificá-las em subgrupos de aromáticos semelhantes (GABARDO, 2007):

- BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (isômeros orto, meta e para). Estes são os compostos monocíclicos aromáticos e são frequentemente os mais abundantes na água produzida.
- NFD: naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos, incluindo seus alquil homólogos de C1 a C3. Estes são aromáticos de dois e três anéis.
- HPA: compostos policíclicos aromáticos representados pelos 16 HPA prioritários (exceto naftaleno e fenantreno, que são incluídos no grupo NFD). Estes são os aromáticos de 3-6 anéis.

De acordo com Oliveira (1995), o óleo em água pode apresentar-se em quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150  $\mu\text{m}$ . Esse tipo de dispersão é facilmente removido por meio de operações convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150  $\mu\text{m}$ , também pode ser removido por operações gravitacionais. Entretanto, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes

estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas encontra-se abaixo de 50  $\mu\text{m}$ , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados, tais como centrifugação ou flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Por fim, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais, tais como extração com solventes, emprego do tratamento biológico, precipitação, troca iônica, filtração por membrana, adsorção em zeólitos sintéticos, adsorção em carvão ativado e *stripping* (borbulhamento com gás).

Segundo Ramalho (2008), a água produzida consiste de uma emulsão de óleo em água. Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis em que uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (SHAW, 1975 apud ROSA, 2003).

A formação destas emulsões está provavelmente relacionada à turbulência do escoamento até a superfície, através do cisalhamento imposto por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo de produção do petróleo. As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação rochosa, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (OLIVEIRA, 1995).

Uma emulsão estável é aquela que possui a capacidade de manter sua homogeneidade por um tempo considerável, sem que haja separação de fases. Normalmente, é necessário adicionar uma substância emulsificante para atribuir-lhe estabilidade. As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição destes emulsificantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças referentes à influência de agentes estabilizantes. A estabilidade deste tipo de emulsão é fortemente afetada pelo volume relativo das fases líquidas, distribuição do tamanho e carga superficial das gotas da fase dispersa e viscosidade. Já as emulsões com estabilização química apresentam adição de surfactantes durante sua formação. A estabilidade destas emulsões é consequência da alta densidade de carga superficial conferida às gotas

de óleo, devido à adsorção da substância emulsificante na superfície das mesmas. Esta adsorção pode ser explicada pela interação entre as cadeias de hidrocarbonetos do surfactante e as moléculas constituintes da fase oleosa (ROSA, 2003).

### **3.3. Problemática Associada à Água Produzida**

Na indústria de petróleo, a mistura de óleo e água (água oleosa) ocorre nas etapas de extração, transporte e refino. No estágio de extração, as águas oleosas provêm da água de formação extraída simultaneamente com o petróleo. A quantidade de água produzida associada aos hidrocarbonetos varia em função da idade dos poços produtores, podendo alcançar valores da ordem de 50 a 100 % em volume ao final da vida produtiva, como também das características do reservatório de onde os fluidos são produzidos e dos métodos de recuperação utilizados (ROSA, 2003).

A presença da água produzida gera uma série de problemas nas etapas de produção e transporte. Estes estão principalmente associados (THOMAS, 2001):

- à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc.;
- ao maior consumo de energia; e
- à segurança operacional. Em virtude de sua composição, a água pode, ao sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios, que podem resultar em acidentes humanos e/ou ambientais.

Vários produtos químicos são adicionados ao longo do processo de produção de petróleo, visando resolver ou prevenir problemas operacionais. Para cada sistema de produção estes elementos químicos são empregados de acordo com as necessidades, gerando efluentes com diferentes características físico-químicas. Dentre eles estão os inibidores de incrustação, inibidores de corrosão (que podem ser tóxicos), biocidas, quebradores de emulsões, aditivos para o tratamento de água

(coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos, preventivos de crostas (para evitar formação de carbonatos e sulfatos), depressores de hidratos (geralmente etanol ou glicol) e antiespumantes (LIMA, 2004).

O descarte da água produzida sem tratamento resulta em prejuízos na aeração e iluminação naturais de cursos d'água. Isso acontece devido à formação de um filme insolúvel na superfície, impedindo a penetração da luz solar, conseqüentemente a fotossíntese, provocando a morte de plantas e animais, além de comprometer diversos ecossistemas. Adicionalmente, favorece a ocorrência de incêndios quando as concentrações de materiais combustíveis derramados são excessivas (ROSA, 2003).

O volume desta água produzida está cada vez maior em campos de petróleo maduros, isto é, nos campos que têm permanecido em operação por um longo período de tempo. Em média, para cada m<sup>3</sup>/dia de petróleo produzido são gerados de três a quatro m<sup>3</sup>/dia de água. Há campos em que este valor é superior a 7 m<sup>3</sup>/dia. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados (THOMAS, 2001). O tratamento ou descontaminação desta água tem despertado o interesse de pesquisadores, em busca de métodos cada vez mais eficientes e compactos, que demandem menores áreas de instalação e custos.

### **3.4. Destino da Água Produzida**

O destino da água produzida em geral se divide em duas situações: reinjeção ou descarte oceânico. Em campos terrestres, onde é possível um maior tratamento da água, a reinjeção é um processo bastante utilizado, de modo que vários critérios devem ser atingidos para evitar poluição de lençol freático e fontes de água potável. Cabe ressaltar que o descarte da mesma só pode ser realizado dentro de determinadas especificações, regulamentadas por órgão de controle do meio ambiente que limita a quantidade de poluentes presentes nos efluentes aquosos.

Alternativas para a água produzida em campos terrestres incluem reuso e reciclo da água, após pequenos tratamentos, a qual pode ser utilizada para irrigação de plantações, como fonte de água para animais silvestres, cultivo de peixes, cultivo hidropônico de vegetais, represamento de água, entre outros (VEIL et al., 2004).

No Brasil, na região do semiárido do Rio Grande do Norte já existem alguns projetos pioneiros que utilizam a água de produção tratada para irrigação de plantaço de mamona na produção de biodiesel. Além de aplicações voltadas à agricultura, a água produzida já está sendo utilizada na geração de vapor visando à recuperação terciária de petróleo em todo o campo de Fazenda Belém, no Ceará. Outros campos de produção em Sergipe estão implantando o mesmo procedimento, inclusive tornando viável a produção de petróleo em campos muito maduros (GABARDO, 2007).

#### 3.4.1. Lançamento no mar e reinjeção em campos terrestres

Segundo Thomas (2001), o descarte da água no mar deve ser realizado o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia. Entretanto em campos terrestres, a reinjeção de água produzida é muito utilizada, visando à recuperação adicional de óleo, desde que não cause problemas ao reservatório e nos equipamentos através de corrosão e/ou entupimento dos poços. Esta tem sido considerada a melhor opção em termos ambientais, porque consegue dar um destino final para a água oleosa, evitando a utilização de água doce (de aquíferos) para este propósito.

### 3.4.2. Meio ambiente

O descarte ou a reinjeção da água de produção em poços de petróleo só pode ser realizado com tratamento prévio para enquadrá-la na legislação vigente. No mundo, as legislações são diversas, entretanto a maioria dos países especifica como média mensal um teor de óleos e graxas de 40 mg/L. A Convenção OSPAR 2006, por exemplo, introduziu para a região nordeste do Oceano Atlântico e Mar do Norte a média mensal de 30 mg/L (GABARDO, 2007). O EPA (*Environment Protection Agency*) dos EUA estabelece como limite a média mensal de 29 mg/L e o máximo diário de 42 mg/L. No Mar do Norte e na Índia a concentração média mensal de óleo na água deve ser inferior a 40 mg/L.

No Brasil, a Resolução CONAMA 357/2005, estabelece que para o descarte em corpos receptores, o limite de óleos e graxas na água produzida é de até 20 mg/L. Especificamente, para descarte contínuo em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, aplica-se a Resolução CONAMA 393/2007, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

### **3.5. Tratamento da Água Produzida**

O petróleo extraído passa pelo processamento primário, que tem por finalidade a separação e o tratamento das fases óleo, gás e água, sob condições controladas. O processo de tratamento do óleo é composto por separadores bifásicos, trifásicos, tanques de lavagem (tratamento termoquímico), tratadores eletrostáticos e o processo de condicionamento do gás. Este último é composto por sistemas de compressão, desidratação de gás e remoção de gases ácidos quando necessário. Toda a água separada nestes processos é enviada para o sistema para tratamento da água produzida (GABARDO, 2007).

Este sistema de tratamento de água é composto por hidrociclones e/ou flotores e/ou vaso desgaseificador (Figura 3.3). O tratamento da água tem como objetivo tratar a água de forma a obter os menores valores de TOG (teor de óleos e graxas) possíveis e condicioná-la para a reinjeção ou descarte marítimo. Todo óleo recuperado nas várias etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo.

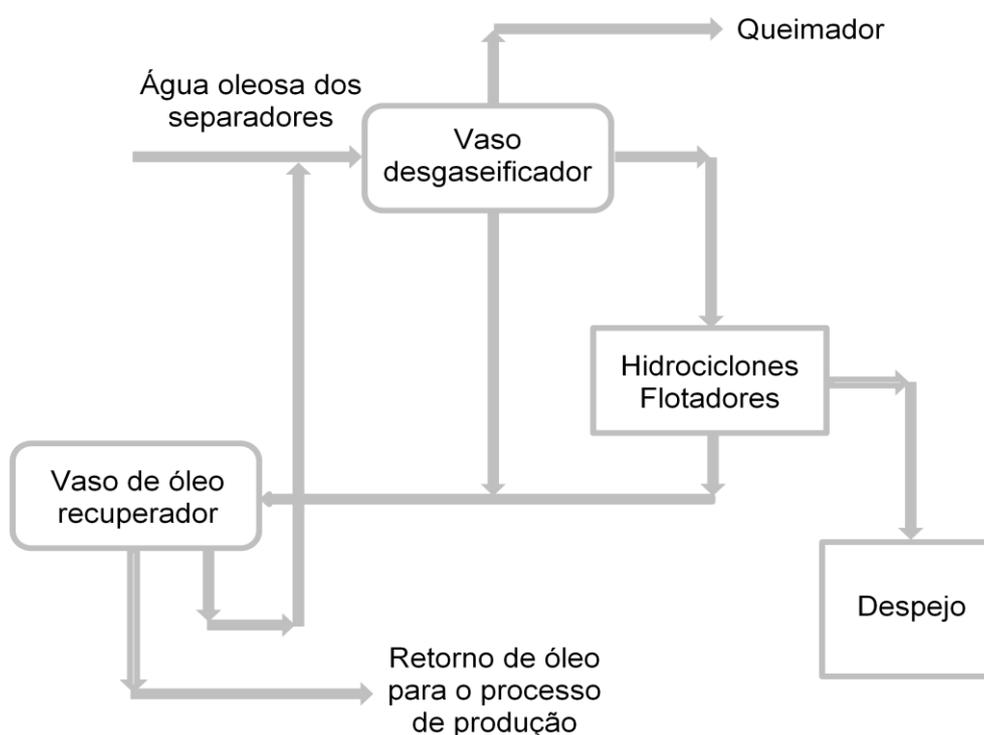


Figura 3.3 – Esquema do tratamento de água  
Fonte: Thomas (2001).

Segundo Thomas (2001), a função do vaso desgaseificador é remover traços de gás ainda presentes no líquido. Os gases separados são enviados para um dispositivo de queima. Os hidrociclones e a flotação convencional são processos de separação de óleo/água atualmente mais utilizados pela indústria de petróleo. A flotação remove apenas resíduos particulados, óleos e graxas, sendo o processo pouco eficiente para remoção de sais e metais, uma vez que a separação é gravitacional (SILVA; TONHOLO; ZANTA, 2005). Nos hidrociclones, a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro, sendo direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de menor diâmetro. Este fluxo é

acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga. Esta força faz com que os componentes mais pesados (água e sólidos) se desloquem para as paredes. O formato cônico do hidrociclone e o diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocasionam, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso que é denominado de rejeito. Os hidrociclones têm como vantagem a aceleração do processo em relação aos flotores (THOMAS, 2001).

Existem diversas tecnologias que podem reduzir bastante o teor de óleo na água produzida, entre estas podemos citar: filtração em leito absorvente, adsorção em carvão ativo, bio-oxidação, entre outros. Todavia estas tecnologias, em geral, ainda não são viáveis tanto tecnicamente como economicamente no tratamento da água em plataformas, devido a limitações de espaço físico e peso de equipamentos, dificuldade de execução de obras no ambiente marítimo e também o curto tempo de residência destas águas nas plataformas (GABARDO, 2007).

Outras tecnologias vêm surgindo nas últimas décadas e muitas delas são frequentemente classificadas como melhor tecnologia disponível no momento (em inglês BAT- *Best Available Techniques*). Como esperado a maioria delas remove apenas óleo disperso e algumas são também capazes de reduzir componentes aromáticos (Tabela 3.2). A viabilidade das tecnologias de tratamento se dá com o baixo custo operacional e elevada eficiência. No caso de instalações *offshore* (campo marítimo), estas tecnologias também devem ser compactas, devido às restrições de espaço e peso. No entanto o desempenho de cada uma delas dependerá de variáveis do processo de cada instalação, tais como: tipo do reservatório, temperatura, pressão, tipo de óleo e viscosidade, estabilidade da emulsão, tamanho da gota de óleo, salinidade da água, velocidade de fluxo, entre outras. Cada uma destas variáveis pode afetar significativamente o desempenho de qualquer das tecnologias ditas como BAT (OGP, 2002).

A tecnologia eletroquímica se enquadra nestas condições, pois apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas (RAMALHO, 2008). O processo eletrolítico ocorre quando um potencial é aplicado por uma fonte externa de corrente provocando uma reação química não espontânea em meio aquoso. Este processo tem se

apresentado como um dos métodos mais promissores para o tratamento de águas residuais poluídas com coloides, corantes ou em emulsões de óleo em água; além de apresentar uma boa remoção de BTEX (CANIZARES et al., 2008; RAMALHO, 2008).

Tabela 3.2 – Tecnologias de tratamento de água produzida.

Tipo de tecnologia	Pode ser usada para remoção de			
	Óleo disperso	BTEX	NFD	HPA
<b>Separação Física</b>				
Flotação	Sim	Não	Não	Algum
Borbulhamento	Sim	Não	Não	Algum
Coalescência	Sim	Não	Não	Algum
<b>Separação aprimorada</b>				
Hidrociclones	Sim	Não	Não	Algum
Hidrociclones + coalescência	Sim	Não	Não	Algum
Centrífugas	Sim	Não	Não	Algum
<b>Novas Tecnologias alternativas</b>				
Absorção (polímeros, MPPE*, argilas)	Sim	Sim	Sim	Sim
Adsorção (carbono, fibras naturais)	Sim	Sim	**	**
Hidrociclones + extração em solvente	Sim	Não	Sim	Sim
Membranas	Sim	Sim	Sim	Sim
Esgotamento por vapor	Não	Sim	Não	Não
Bio-oxidação (degradação aeróbica)	Sim	Sim	**	**
Reinjeção	Sim	Sim	Sim	Sim

\**Macro Porous Polymer Extraction*

\*\*existe dúvida na remoção dos compostos

Fonte: Adaptação de OGP (2002).

O tratamento eletrolítico também pode ser utilizado em águas residuais em uma refinaria, apresentando resultados satisfatórios na aplicação desta técnica (YAVUZ et al., 2010). Atualmente as principais tecnologias empregadas em efluentes hídricos são as apresentadas na Tabela 3.3 que têm como objetivo principal a remoção de sólidos suspensos e óleo, assim como equalizar (a vazão e a carga de

contaminantes) e neutralizar o efluente, que segue depois para o tratamento biológico (BRASIL et al., 2011).

Tabela 3.3 – Principais etapas do tratamento primário das águas residuais de refinarias

<b>Etapa</b>	<b>Objetivo</b>
Passagem por um sistema de gradeamento	Remoção de sólidos grosseiros
Decantação (águas de chuva)	Remoção de areia
Passagem pelo separador água/óleo (SAO), separador API ou separador de placas	Remoção de óleo livre e borra oleosa (máximo teor de óleo na água 50 mg/kg a 100 mg/kg)
Neutralização	Neutralização
Coagulação, floculação e flotação	Remoção adicional de óleo e sólidos dispersos (máximo teor de óleo: 10 mg/kg a 20 mg/kg)
Polimento, filtro de cascas de nozes ( <i>deep bed filter</i> )	Remoção do óleo (teor de óleo $\approx$ zero)
Equalização (mistura com agitação e tempo de residência)	Equalização dos contaminantes presentes

Fonte: Brasil et al. (2011).

### **3.6. Eletrofloculação**

A eletrofloculação é um processo que utiliza corrente elétrica, envolvendo reatores eletroquímicos, nos quais são gerados coagulantes *in situ*, por oxidação eletrolítica de um material apropriado no ânodo. Geralmente, na região anódica emprega-se ferro ou alumínio, pois são materiais de baixo custo, eficazes e prontamente disponíveis no mercado. A geração de íons metálicos ocorre no ânodo, enquanto que a de gás hidrogênio ocorre no cátodo, como mostra a Figura 3.4.

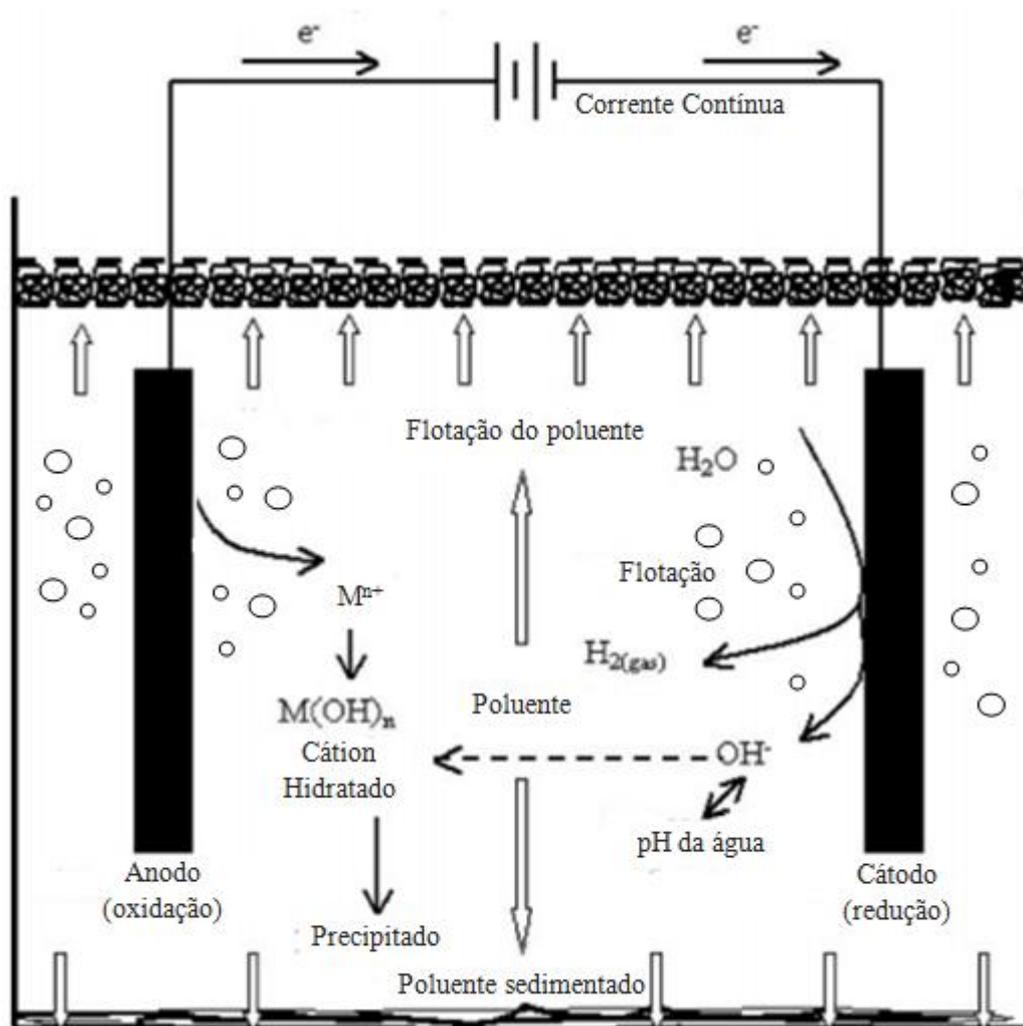


Figura 3.4 – Diagrama esquemático de uma célula de eletrocoagulação de dois eletrodos de escala de bancada

Fonte: Adaptação de Mollah et al. (2004).

Esta técnica ocorre basicamente em três etapas sucessivas: eletrocoagulação, eletrofloculação e por fim, flotação das impurezas ou eletroflotação. A primeira etapa é determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. Vários fatores devem ser considerados, como por exemplo, a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a corrente obtida (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Nesta etapa, ocorre a formação de um agente coagulante através da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício (Fe/Al), ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (SILVA, 2002).

Na eletrofloculação ocorre a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro e/ou alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a

formação e o crescimento dos flocos. Esses flocos podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (SILVA, 2002; MOLLAH et al., 2004, CERQUEIRA,2006).

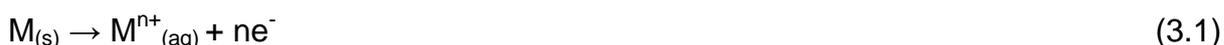
Na eletroflotação são geradas microbolhas de oxigênio no ânodo e de hidrogênio no cátodo, que sobem à superfície colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carreando por arraste as partículas e impurezas em suspensão no meio e promovendo dessa forma a clarificação do efluente. Ao chegar à superfície do reator, a suspensão (flotado) pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção, etc. (CRESPILHO; REZENDE, 2004). A eficiência da flotação depende do tamanho das bolhas e também da mistura das mesmas com o efluente. Geralmente bolhas com menores tamanhos promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência no processo de separação.

A técnica de eletrofloculação tem despertado bastante interesse, devido à sua simplicidade de operação e aplicação no tratamento de diversos tipos de efluentes: tratamento de água potável (SANFAN et al., 1987; VIK et al., 1984), descontaminação de águas subterrâneas (POON, 1997), tratamento de esgoto sanitário (WIENDL, 1998), remoção de águas residuais de restaurantes (CHEN et al., 2000), refeitórios (XU, et al., 2004), lavanderias (GE et al., 2004), tratamento de efluentes da indústria de processamento de coco (CRESPILHO et al., 2004), indústria de óleo (MOSTEFA; TIR, 2004; SANTOS et al., 2006), remoção de íon fluoreto (SHEN et al., 2003), remoção de polifenóis (CRESPILHO; REZENDE, 2004), tratamentos de efluentes de curtumes (MURUGANANTHAN et al., 2004), de efluentes têxteis (CAN et al, 2005; CERQUEIRA, 2006; CHEN et al., 2005; KIN et al., 2003; KOBYA et al., 2003), recuperação de metais (CHEN, 2004), refino de óleo vegetal (ADHOUM; MONSER, 2004; INAN et al.; 2004), separação de partículas ultrafinas (MATTESON et al., 1995), remoção de flúor (DRONDINA; DRAKO, 1994; SHEN et al., 2003), recuperação de corantes (PASCHOAL; FILHO, 2005), entre outros.

### 3.6.1. Tipos de reações envolvidas no processo de eletrofloculação

Segundo Mollah et al. (2001), o mecanismo de eletrofloculação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outras características, tais como: pH, tamanho de partícula e concentrações dos constituintes químicos. Quando um potencial é aplicado em um reator eletrolítico por uma fonte externa de energia, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo será sujeito à redução ou a deposição redutiva do elemento metálico. As principais reações eletroquímicas com o metal M são apresentadas pelas Equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 (MOLLAH et al., 2004).

No ânodo:



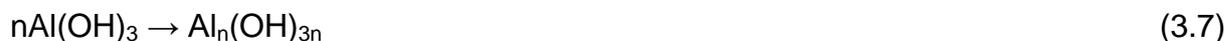
No cátodo:



As reações do alumínio e do ferro estão descritas a seguir, uma vez que estes dois metais têm sido extensivamente usados para clarificar águas residuais (MOLLAH et al., 2001).

#### a) Alumínio

A dissolução eletrolítica do ânodo de alumínio produz as espécies monoméricas catiônicas tais como  $Al^{3+}$  e  $Al(OH)_2^{+}$  a um pH baixo, e em valores de pH apropriados (entre 6,5 e 7,0) são transformados inicialmente em  $Al(OH)_3$  (agente coagulante responsável pela coagulação e formação das partículas coloidais) e finalmente polimerizado  $Al_n(OH)_{3n}$  de acordo com as Equações 3.5, 3.6 e 3.7:



Além da formação do agente coagulante, a eletrofloculação pode gerar microbolhas de gases que são responsáveis pela flotação dos compostos particulados. A formação desses gases está representada nas Equações 3.8, 3.9 e 3.10 (CRESPILHO *et al.*, 2004).

Evolução de hidrogênio no cátodo:



Evolução de oxigênio no ânodo:



ou



Caso o efluente a ser tratado contenha íons cloreto, poder-se-á formar  $\text{Cl}_2$  no ânodo, que, na presença de água, pode formar íons hipoclorito. Esse fato pode ser considerado como uma grande vantagem da eletrofloculação, uma vez os processos de geração de cloro podem ser utilizados na desinfecção da água, como também na eliminação de odores indesejáveis. Entretanto, é necessário um monitoramento da formação dos organoclorados, os quais são compostos altamente tóxicos aos seres vivos e podem ser formados nas condições citadas (CRESPILHO *et al.*, 2004).

Outras espécies iônicas também podem estar presentes no sistema, dependendo do pH do meio, tais como  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^{-}$ . A presença desses complexos de alumínio em solução aquosa confere uma característica gelatinosa ao meio. Esses complexos são responsáveis por remover contaminantes, pelo fato de adsorverem-se as partículas, originando coágulos maiores, os flocos (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Na Figura 3.5, apresenta-se o diagrama de hidrólise do alumínio com os tipos de compostos existentes em solução aquosa em função do pH.

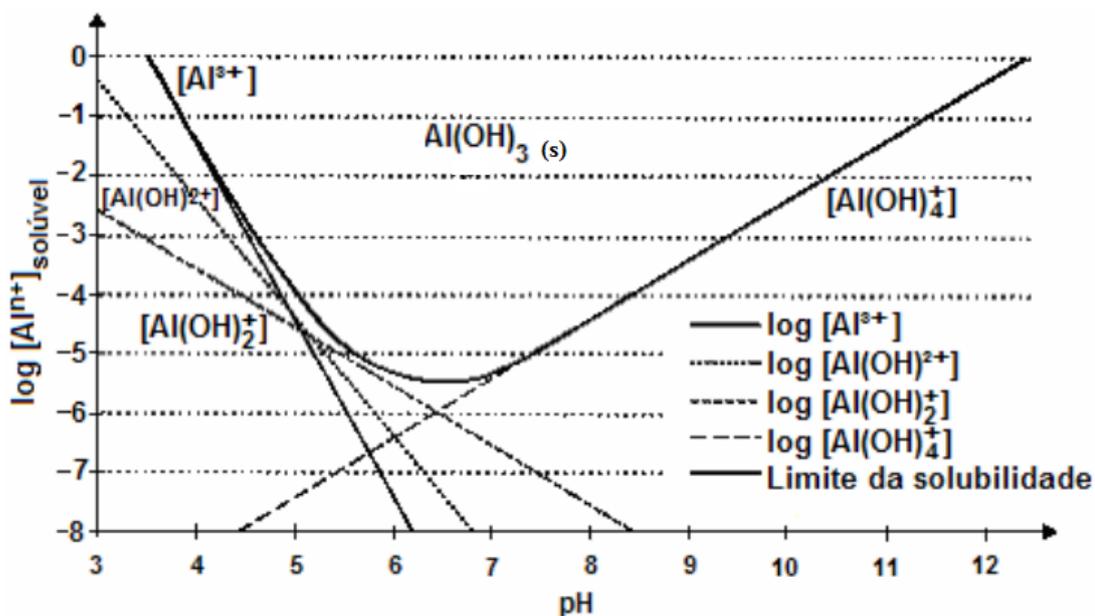


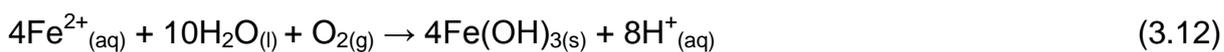
Figura 3.5 – Hidrólise do Alumínio em função do pH  
Fonte: Crespilho e Rezende (2004).

## b) Ferro

A oxidação em eletrodo de ferro em um sistema eletrolítico produz hidróxido de ferro,  $\text{Fe(OH)}_n$ , em que  $n$  pode ser 2 ou 3. A produção de  $\text{Fe(OH)}_n$  é apresentada em dois mecanismos (Equações 3.11 a 3.18) (MOLLAH et al., 2001):

### Mecanismo 1

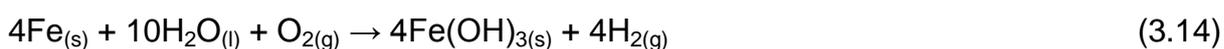
Ânodo:



Cátodo:

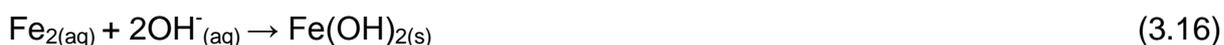


Reação global:



## Mecanismo 2

Ânodo:



Cátodo:



Reação global:



De maneira similar aos eletrodos de alumínio, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica dos eletrodos de ferro podem formar íons monoméricos,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , e complexos hidroxipoliméricos, tais como:  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$  e  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_4^{4+}$ , dependendo do pH do meio aquoso. Estes compostos hidróxidos, poli-hidróxidos e poli-hidróxidos metálicos têm uma forte afinidade por partículas dispersas, assim como contra-íons ocasionando a coagulação (MOLLAH et al., 2004).

A Figura 3.6 apresenta as condições do pH que favorecem a formação dos complexos de ferro ( $n = 3$ ). A linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$  e a linha pontilhada representa os limites de predominância entre espécies químicas solúveis. Na Figura 3.7, a linha reta representa o equilíbrio de solubilidade de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ .

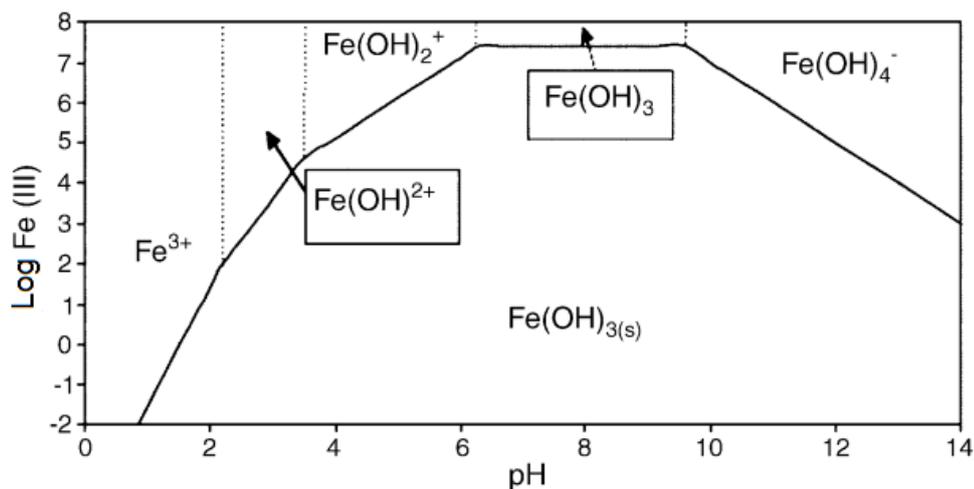


Figura 3.6 – Log da concentração das espécies químicas de Fe (III) em solução aquosa em função do pH  
 Fonte: Barrera-Diaz et al. (2003).

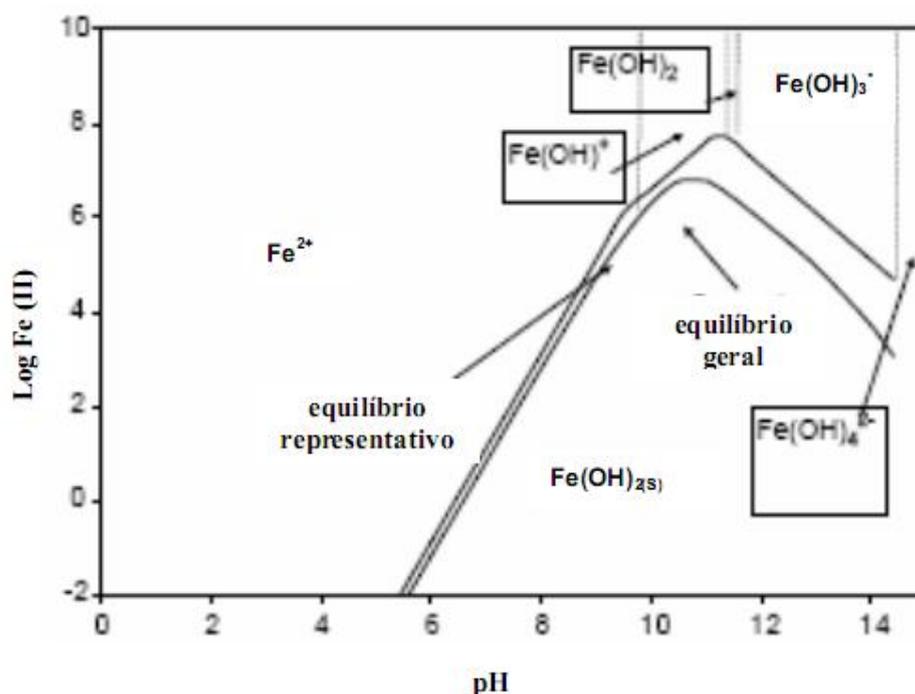
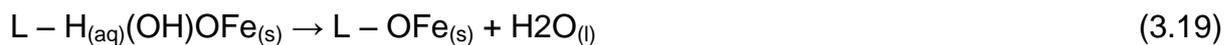


Figura 3.7 – Log da concentração das espécies químicas de Fe (II) em solução aquosa em função do pH  
 Fonte: Barrera-Diaz et al. (2003).

Segundo Mollah et al. (2001), o  $\text{Fe(OH)}_{n(s)}$  formado permanece na solução aquosa como uma suspensão gelatinosa, que pode remover os poluentes das águas residuais por complexação ou por atração eletrostática, seguida de coagulação. A forma mais estável de compostos férricos é o composto  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , o qual pode formar complexos em que o poluente atua como um ligante (L), de acordo com a Equação 3.19:



### 3.6.2. Reator de eletrofloculação

Um reator de eletrofloculação consiste essencialmente de pares de placas metálicas condutoras colocadas entre dois eletrodos paralelos e uma fonte externa de energia. As placas metálicas condutoras são conhecidas como eletrodos de sacrifício. Os eletrodos de sacrifício podem ser confeccionados do mesmo ou de diferentes materiais (MOLLAH et al. , 2001). Quando conectado a fonte externa, o ânodo sofre corrosão em decorrência da oxidação, enquanto o cátodo é sujeito a reações de redução. Entretanto, este arranjo não é o mais adequado para o tratamento de águas residuais, porque, para uma taxa de dissolução de metal viável, é necessária a utilização de eletrodos de grande área de superfície. Isto foi conseguido através da utilização de células com eletrodos monopolares com conexões em paralelo ou em série.

O arranjo paralelo consiste de pares de placas de metais condutores, localizados entre dois eletrodos paralelos e uma fonte de alimentação. Em um arranjo monopolar, cada par de eletrodos de sacrifício está internamente conectado um ao outro, e sem interconexão com os eletrodos externos. O arranjo de célula com eletrodos monopolares em série é eletricamente similar a uma célula única com muitos eletrodos e interconexões. Em arranjo paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência das células individuais. Este tipo de reator (Figura 3.8) é o mais utilizado em tratamentos de efluentes industriais (MOLLAH et al., 2004).

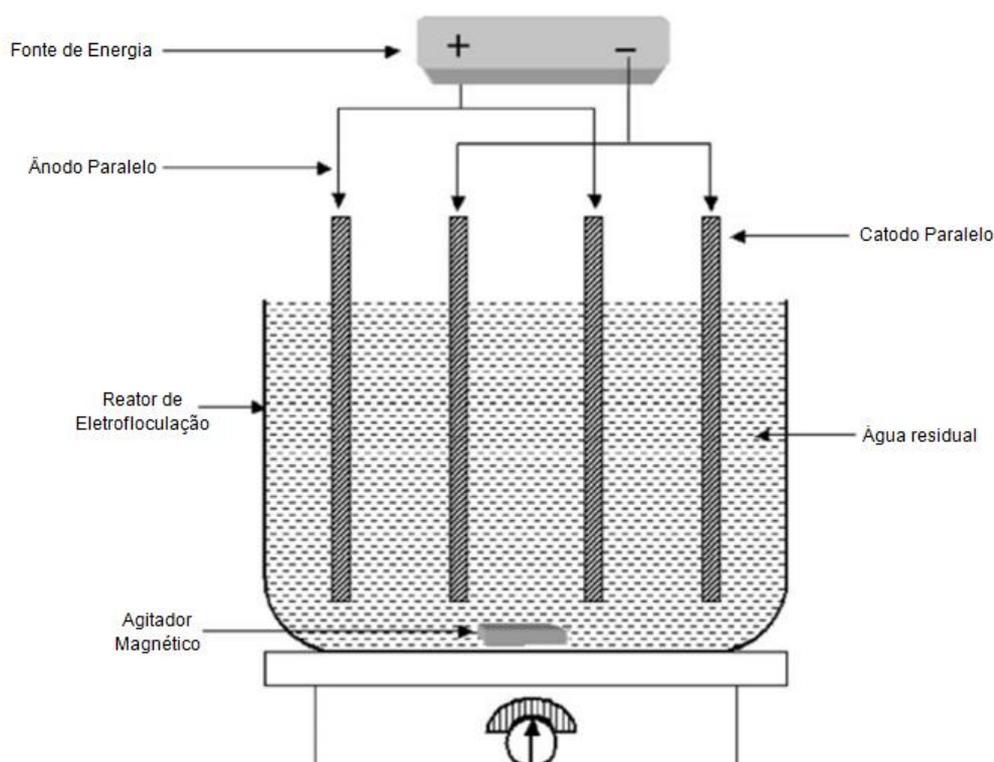


Figura 3.8 – Diagrama esquemático de um reator de eletrofloculação com eletrodos monopolares paralelos em escala de bancada  
 Fonte: Adaptação de Mollah et al. (2004)

No caso de reatores bipolares, os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (chamados de placas condutoras), sem qualquer conexão elétrica (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Apenas os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão entre os eletrodos de sacrifício. Este arranjo de célula de eletrofloculação fornece uma simples configuração, o que facilita na manutenção durante o uso. Quando a corrente elétrica atravessa os dois eletrodos, os lados neutros da placa condutora adquirem carga oposta à do eletrodo monopolar. Os eletrodos de sacrifício, neste caso, também são conhecidos como eletrodos bipolares (MOLLAH et al., 2004).

Segundo Silva (2002), a maioria dos eletrodos destinados ao tratamento de efluentes são constituídos do mesmo material, e isso se deve principalmente às seguintes razões:

- Eletrodos iguais, feitos de mesmo material, têm mesmo potencial de eletrodo;
- Eletrodos iguais sofrem desgastes uniformes, o que simplifica as intervenções de substituição dos mesmos.

Eletrodos de diferentes materiais implicam na utilização de material diferente de ferro ou alumínio, o que torna o custo do reator mais elevado.

### 3.6.3. Parâmetros associados à eletrofloculação

Os sistemas de tratamento são controlados objetivando a eficiência de remoção dos poluentes e os custos operacionais. Para isso, determinados parâmetros, que influenciam no processo de eletrofloculação, são analisados: materiais dos eletrodos, distância entre os eletrodos, diferença de potencial aplicado, densidade de corrente, pH do meio, temperatura, tempo de residência.

#### a) Potência do reator

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos em um reator eletrolítico, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons nestas reações é associado à quantidade total de reagentes. Como também ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de alumínio ou ferro em solução está intimamente relacionada à carga, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente medida (CERQUEIRA, 2006).

Segundo Mollah et al. (2004), em arranjo de célula com eletrodos monopolares em série, uma grande diferença de potencial é necessária, pois células conectadas em série, apresentam maior resistência.

## b) Intensidade de Corrente e Tempo de Eletrólise

A corrente elétrica consiste na quantidade de carga que flui a cada segundo através de um circuito. A unidade correspondente à corrente elétrica é o ampère (A). Uma corrente de 1A corresponde a uma corrente de 1C/s. A corrente determina a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas (HARRIS, 2005). Elevada corrente pode significar perda de potência; pois parte dela se dissipará pelo efeito Joule e também maior frequência de manutenção dos eletrodos (CRESPILO; REZENDE, 2004).

Cerqueira e Marques (2011) afirmam que a eficiência de remoção de cor, turbidez e óleos e graxas depende diretamente da concentração de íons produzidos pelos eletrodos. Com o aumento do tempo de eletrólise, ocorre um aumento na concentração de íons produzidos e seus flocos de hidrogênio.

## c) Condutividade elétrica

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica deverá ser diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido, os quais são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Portanto, quanto maior for a concentração desses íons no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e conseqüentemente maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2006).

#### d) Efeito do pH

O efeito do pH da água ou efluente na eletrofloculação está refletido pela eficiência da corrente, tendo como principais vantagens a capacidade de neutralizar o pH, bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. A potência consumida é mais alta no pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido a variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

Uma das maiores vantagens da eletrofloculação é sua capacidade de neutralizar o pH do efluente, caso este esteja acima ou abaixo de 7. Para efluentes ácidos, a eletrofloculação tende a subir o valor do pH em decorrência da redução de hidrogênio no cátodo. Outras reações que participam desse equilíbrio são: hidrólise do alumínio ou ferro, formação de oxigênio no ânodo, liberação de CO<sub>2</sub> (pelo borbulhamento de hidrogênio no cátodo) e formação de outros hidróxidos insolúveis (CERQUEIRA, 2006).

Koby et al. (2003) relatam que mudanças nos valor de pH dependem do material do eletrodo e do pH inicial. No caso de eletrodo de alumínio, o pH final é mais elevado para valores de pH inicial menores que 8, e acima deste ponto o pH final é mais baixo. Entretanto, para eletrodo de ferro, o pH final é sempre superior ao inicial. A diferença entre pH final e inicial diminui para valores de pH inicial maiores que 8.

#### e) Distância entre eletrodos

Segundo Crespilho e Rezende (2004), quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução apresenta resistividade à passagem de corrente elétrica. Dependendo das características do efluente, a distância entre eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Para efluentes com condutividade muito elevada, distâncias maiores poderão ser adotadas; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do potencial.

#### f) Passivação e polarização dos eletrodos

Durante a eletrólise, na região próxima ao cátodo há excesso de  $\text{OH}^-$ , fazendo com que a superfície seja atacada por esses ânions e promovendo a formação de um filme muito fino de óxido. Essa camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletrofloculação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO; REZENDE, 2004).

No reator de eletrofloculação, o transporte de massa pode ser melhorado através do aumento da turbulência. A turbulência pode ser aumentada, pelo aumento da taxa de fluxo no interior do reator. O aumento no nível de turbulência ajuda a reduzir o filme passivo das placas dos eletrodos (MOLLAH et al., 2004).

#### g) Inversão de polaridade

A inversão de polaridade consiste em um sistema no qual o sentido da corrente é invertido em intervalos regulares de tempo. Assim, o cátodo passa a se comportar como ânodo e vice-versa. Esse sistema contribui para reduzir o efeito de passivação do cátodo e melhorar o desempenho do eletrodo (CRESPILHO et al., 2004).

Segundo Mollah et al. (2001), a vida útil de um eletrodo pode ser aumentada em até duas vezes e a resistividade diminuída pela inversão de polaridade, pois, essa inversão diminui o filme passivo. A intensidade da corrente elétrica no reator não decai rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais íons alumínio ou ferro na solução e a formar maior quantidade de grupos hidroxila, aumentando o pH e a eficiência de remoção dos poluentes.

## h) Temperatura

A temperatura é também um fator de primordial importância visto que esta tem efeito sobre as reações químicas, acelerando-as ou desacelerando-as, causando maior ou menor solubilidade de gases (CERQUEIRA, 2006). Alguns estudos do tratamento de água, realizados na Rússia, mostram que a eficiência de remoção para o eletrodo de alumínio aumenta inicialmente com a temperatura até 60°C. Acima desse valor, a eficiência diminui. Porém, a condutividade aumenta com o aumento da temperatura, diminuindo o consumo de energia elétrica (TETERICZ, 2011).

Segundo Santos et al. (2006), a eficiência de redução da DQO aumenta à medida que a temperatura aumenta. Existem três explicações possíveis para este aumento de eficiência a elevadas temperaturas: (i) reações envolvendo a evolução de produtos gasosos podem ser favorecidas, produzindo um aumento efetivo na eletroflotação, (ii) a taxa de oxidação de compostos orgânicos no eletrodo pode ser aumentada, em virtude do caráter cinético da reação, e (iii) os agregados da amostra em suspensão podem ser quebrados mais facilmente, aumentando assim a solubilidade do material e da sua oxidação direta no eletrodo. É provável que o aumento de temperatura influencie a cinética das reações envolvidas no processo eletrolítico que conduz a um aumento global da taxa de degradação.

## i) Consumo dos eletrodos

É possível quantificar a massa do eletrodo ( $M_{el}$ ) consumida durante a eletrólise, pela Equação 3.20 (CRESPILO; REZENDE, 2004):

$$M_{el} = \frac{i \cdot t \cdot \mathcal{M}}{F \cdot n} \quad (3.20)$$

em que:  $i$  é a corrente elétrica aplicada (A);  $t$ , o tempo de eletrólise (s);  $\mathcal{M}$ , a massa molar do elemento predominante do eletrodo (g/mol);  $n$ , o número de elétrons

envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo; e  $F$ , a constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4$  C/mol).

Pela Equação 3.20, pode-se verificar que quanto maior a corrente aplicada e o tempo de eletrólise, maior será o desgaste do eletrodo.

#### j) Consumo energético

De acordo com Kobya et al. (2006) o consumo de energia em um reator batelada é expresso pela Equação 3.21:

$$C_{energia} = \frac{U \cdot i \cdot t'}{V} \quad (3.21)$$

em que:  $C_{energia}$  é o consumo de energia (Wh/m<sup>3</sup>);  $U$ , a tensão elétrica aplicada no sistema (V);  $i$ , a corrente elétrica aplicada (A);  $t'$ , o tempo de aplicação da corrente (h); e  $V$ , o volume de efluente tratado (m<sup>3</sup>).

#### k) Custo de Operação

Um dos parâmetros mais importantes que afetam na aplicação de qualquer método de tratamento de efluentes é o custo. Segundo Kobya et al. (2006), o custo de operação inclui material, principalmente do eletrodo, custo de energia elétrica, do trabalho, da manutenção, da desidratação do lodo e disposição, além dos custos fixos. Entretanto, a soma dos custos de energia e do material do eletrodo representa cerca de 80% dos custos de operação (DONINI et al., 1994 apud KOBYA et al., 2006). Portanto são considerados apenas estes dois fatores, como apresentado na Equação 3.22:

$$C_{\text{operação}} = a \cdot C_{\text{energia}} + b \cdot C_{\text{eletrodo}} \quad (3.22)$$

em que:  $C_{\text{operação}}$  é o custo de operação (R\$/m<sup>3</sup> efluente); a, o custo de energia (R\$/kWh);  $C_{\text{energia}}$ , o consumo de energia (kWh/m<sup>3</sup> efluente); b, o custo mássico da placa (R\$/kg eletrodo); e  $C_{\text{eletrodo}}$ , o consumo do eletrodo (kg/m<sup>3</sup> efluente).

#### 3.6.4. Vantagens e desvantagens da Eletrofloculação

Atualmente 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 (CHEN, 2004).

De acordo com Mollah et al. (2004), as principais vantagens do uso das tecnologias eletrolíticas são: compatibilidade ambiental, versatilidade, eficiência energética, segurança, seletividade, receptividade para automação e relação custo-benefício. Outras vantagens foram citadas:

- Águas residuais tratadas pela eletrofloculação resultam em água límpida, incolor e inodora;
- Remove as partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- Este método produz efluentes com menos sólidos totais dissolvidos (STD) em comparação com os tratamentos químicos. Se essa água é reutilizada, o baixo nível de STD contribui para um menor custo de recuperação de água;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem transportar o poluente ao topo da solução, onde ele pode ser concentrado e facilmente removido;
- A célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção;

- A eletrofloculação (EF) pode ser utilizada convenientemente em zonas rurais onde a eletricidade não é disponível, uma vez que um painel solar ligado à unidade pode ser suficiente para realizar o processo. Canizares et al. (2008) reafirmam que os processos eletrolíticos podem ser executados por fontes de energia verde, como a energia solar, usinas eólicas e células de combustível.

Além destas, Crespilho e Rezende (2004) apresentam ainda outras vantagens da utilização desta técnica:

- Em vez de usar produtos químicos ou micro-organismos os sistemas empregam somente elétrons para facilitar o tratamento de efluentes;
- A eletrofloculação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada;
- Há controle maior na liberação do agente coagulante, em comparação com os processos físico-químicos convencionais;
- Os flocos formados pela eletrofloculação são semelhantes aos flocos químicos, porém são maiores e mais estáveis, podendo ser removidos por filtração rápida.

Os processos eletrolíticos apresentam, porém algumas desvantagens, (CRESPILO; REZENDE, 2004):

- Os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação;
- O uso de energia elétrica pode ser caro em muitos lugares;
- Uma película de óxido impermeável pode ser formada sobre o cátodo, o que conduz à perda da eficiência da célula eletrolítica;
- É requerida alta condutividade do efluente.

Uma das maiores vantagens da eletrofloculação é a remoção de óleos e graxas, devido à facilidade de coagulação e flotação das moléculas de óleo. A interação dessas moléculas com o hidróxido de alumínio forma coloide, cuja densidade é bem menor que a da água, e estes se deslocam naturalmente para a superfície do líquido (CRESPILO et al., 2004).

### **3.7. Principais pesquisas em eletrofloculação**

Na Tabela 3.4 é apresentado um resumo de alguns trabalhos realizados nos últimos anos no qual se empregou a técnica de eletrofloculação. Pode-se observar que esta foi testada em diferentes efluentes, eletrodos, condições de operação e variáveis. Este trabalho se diferencia dos demais por apresentar características como: um reator eletrolítico com capacidade de 4 litros e, o aparato apresentar um alternador de polaridade conectado ao sistema, que é uma condição diferenciada e pouco encontrada na literatura. Como respostas foram analisadas: a remoção percentual de DQO e TOG, a condutividade elétrica, concentração de sólidos, o comportamento da acidez e alcalinidade, o consumo de eletrodos e os custos de energia e operacional. Foram levados em consideração, nesta investigação, os seguintes fatores: pH inicial, distância entre eletrodos e concentração de eletrólito ao longo do tempo de eletrólise. Na sequência, a metodologia e a análise dos resultados serão especificadas com detalhes.

Tabela 3.4 – Características específicas das pesquisas realizadas

(continua)

Referências	Tipo de efluente	Volume do reator	Inversão de polaridade	Eletrodos		Tempo de eletrólise	Variáveis analisadas
				Material	Dimensões		
<b>Cerqueira (2006)</b>	Têxtil	1L	A cada 5 minutos	Alumínio e ferro	10 X 5 X 0, 15 cm	20 minutos	Fatores: Natureza e distância do eletrodo, variação de pH, potencial elétrico aplicado e tempo de operação. Respostas: DQO, cor e turbidez.
<b>Fornari (2007)</b>	Curtume	8 L	Sem	Alumínio e ferro	21 x 7 x 0,15 cm	30 minutos	Fatores: intensidade de corrente, distância entre eletrodos, pH inicial e tempo de eletrólise. Respostas: DQO, turbidez, sólidos totais e metais.
<b>Santos et al. (2007)</b>	Água oleosa sintética	Reator contínuo	Sem	Ânodo: ADE Ânodos dimensionalmente estáveis) Cátodo: Aço 316	Ânodo: 6 X 17 cm e 5 X 17 cm. Cátodo: 6X 21 cm	30 minutos	Fatores: Vazão volumétrica e tempo de eletrólise. Respostas: Remoção de DQO e TOG
<b>Cerqueira e Marques (2011)</b>	Água oleosa sintética	1L	Corrente alternada	Alumínio	10 X 5 X 0,3 cm	30 minutos	Fatores: Frequência da corrente alternada, pH inicial, distância entre eletrodos e potencial aplicado. Respostas: Remoção de TOG, cor e turbidez.
<b>Karhu et al. (2012)</b>	Emulsões O/A	41 L	Sem	Aço inoxidável e alumínio	Aço: 65 X 27 X 5 cm. Alumínio: 58 X 8 X 1 cm	175 minutos	Fatores: Tipos de emulsões, tempo de eletrólise e densidade de corrente. Resposta: DQO, DBO, turbidez, carbono orgânico total e carga de superfície total

Tabela 3.4 – Características específicas das pesquisas realizadas

(conclusão)

Referências	Tipo de efluente	Volume do reator	Inversão de polaridade	Eletrodos		Tempo de eletrólise	Variáveis analisadas
				Material	Dimensões		
<b>Koby et al. (2003)</b>	Têxtil	250 mL	Sem	Alumínio e ferro	46 X 55 X 3 mm	10 minutos	Fatores: Condutividade elétrica, pH, densidade de corrente e tempo de operação. Respostas: DQO, turbidez, consumo de eletrodos e de energia.
<b>Gomes (2009)</b>	Água oleosa sintética	15 L	Sem	Ânodo: ADE Ânodos dimensionalmente estáveis) Cátodo: Aço 316	123,5 cm <sup>2</sup>	60 minutos	Fatores: Pontos de amostragem, densidade de corrente e tempo de eletrólise. Respostas: TOG e consumo de energia.
<b>Tauchert (2012)</b>	Curtume	7.500 L. Reator contínuo	Sem	Alumínio	2,0 X 1,0 m	-	Fatores: Diferentes amostras do efluente bruto. Respostas: DQO, Dureza, Cloretos, Nitrogênio Total e Amoniacal.
<b>Mostefa e Tir (2008)</b>	Emulsão O/A	400 mL	Sem	Ânodo: Alumínio. Cátodo: Aço inoxidável	40 cm <sup>2</sup>	30 minutos	Fatores: Densidade de corrente, pH inicial, tempo de eletrólise. Respostas: Remoção de DQO, turbidez e consumo energético .
<b>El-Naas et al. (2009)</b>	Emulsões O/A	250 mL	Sem	Aço inoxidável, alumínio e ferro	40 X 60 X 1 mm	120 minutos	Fatores: Densidade de corrente, pH inicial, temperatura, tempo de eletrólise e distância entre eletrodos. Resposta: DQO e concentração de sulfato.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1. Água Oleosa Sintética

Neste trabalho foi utilizada uma água oleosa sintética produzida em escala de bancada. Esta água foi preparada com 0,400 g de óleo cru, 0,040 g de emulsificante comercial Emustab<sup>®</sup> (0,02 g/L) e salinizada com cloreto de sódio (10 e 14 g/L) para 2 litros de água destilada. Para obter a emulsão óleo/água (O/A), resultante da mistura de todos os componentes em um béquer de vidro, utilizou-se um agitador ultraturrax (modelo T18 *basic* ULTRA-TURRAX<sup>®</sup>, mostrado na Figura 4.1), no qual foi mantido uma velocidade de rotação de 9500 rpm em um tempo operacional de 21 minutos. A emulsão resultante apresentou boa reprodutibilidade. Esta metodologia de preparo da água oleosa sintética foi baseada no trabalho de Cerqueira e Marques (2011).



Figura 4.1 – Agitador modelo T18 basic ULTRA-TURRAX<sup>®</sup>.

O óleo cru utilizado no preparo da água oleosa foi cedido pelo Labpetro (Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos), localizado no Departamento de Química, na Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) *campus* Goiabeiras. A Tabela 4.1 mostra as características do óleo cru, devidamente especificadas.

Tabela 4.1 – Características do óleo proveniente da bacia sedimentar do Espírito Santo.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
BSW (% v/v)	0,47
Teor de Água (% v/v)	<0,05
Grau API	35,2
Densidade 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,8450
Salinidade (mg NaCl/L)	223,981 ± 5,666
NAT (mg KOH/g óleo)	0,1644 ± 0,0034
Viscosidade 20°C (mm <sup>2</sup> /s)	11,520 ± 0,011
Viscosidade 30°C (mm <sup>2</sup> /s)	7,955 ± 0,022
Ponto de Fluidez (°C)	0,0
Enxofre total (% m/m)	0,16672 ± 0,0009

Fonte: LABPETRO (2013).

#### **4.2. Sistema Experimental**

A Figura 4.2 apresenta o desenho esquemático do sistema desenvolvido para os experimentos de eletrofloculação. Este aparato consistiu de uma célula eletrolítica, um conjunto de eletrodos de alumínio, um dispositivo eletrônico (placa) para controlar a potência em corrente alternada e uma fonte de corrente contínua.

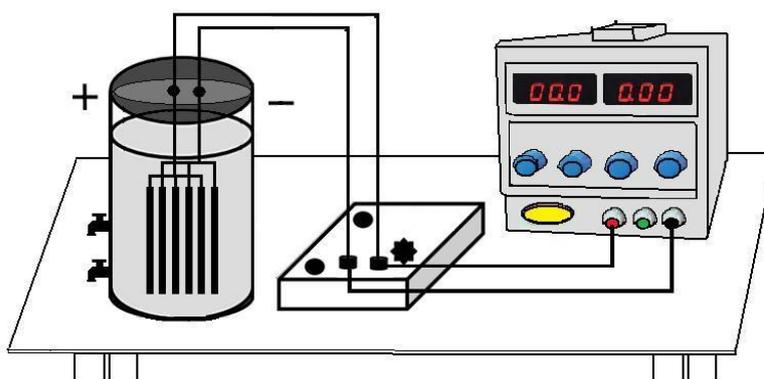


Figura 4.2 – Diagrama esquemático do reator eletrolítico de bancada.

A célula eletrolítica foi confeccionada em acrílico, de formato cilíndrico com duas torneiras laterais (pontos de coleta de amostra), distanciadas 7 e 14 cm em relação ao fundo. A célula possui uma tampa, de PVC, com dois respiradores e dois orifícios para a passagem da fiação elétrica. A célula de acrílico possui capacidade para 4 litros de solução (Figura 4.3).



Figura 4.3 – Reator eletrolítico (vista lateral e superior).

Para controlar a potência em corrente alternada, uma placa foi confeccionada para o eletrofloculador. O objetivo foi desenvolver um alternador de polaridade que inverte o sentido da corrente a um intervalo de 10 segundos. Nesta placa foi utilizado um circuito baseado em TRIAC. O circuito monitora a passagem por zero no ciclo

através de uma placa de circuito impresso com microcontrolador Arduino (MCROBERTS, 2011). Dentro da rotina que é executada a cada zero, o sistema liga o TRIAC em instantes definidos, distintos, de acordo com a tensão que se deseja enviar à carga. O TRIAC se desliga na próxima passagem pelo zero. A sequência de liga-desliga faz com que o ânodo passa a ser cátodo e vice-versa, beneficiando na minimização do desgaste dos eletrodos e, conseqüentemente, aumentando sua vida útil.

Os eletrodos foram confeccionados em alumínio para ser inseridos na solução de forma que fossem posicionados verticalmente. Os eletrodos foram montados formando dois conjuntos de três placas, do tipo colmeia. Cada conjunto de placas foi intercalado e arranjado em paralelo (Figura 4.4). As placas foram separadas por roscas (com 0,5 cm de espessura cada), podendo variar a distância entre os eletrodos quando necessário. Os eletrodos possuíam as seguintes dimensões: 13 cm de altura e 6,5 cm de largura (com espessura de 0,2 cm).

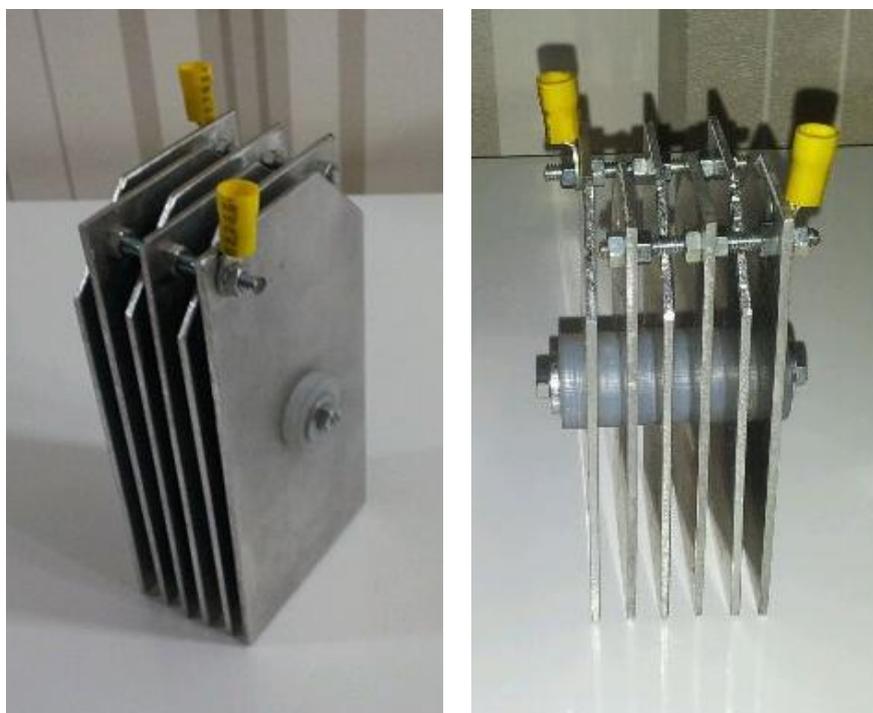


Figura 4.4 – Eletrodo monopolar de alumínio.

A Figura 4.5 mostra a unidade piloto de eletrofloculação em operação, na qual foram realizados todos os ensaios. Em destaque, verifica-se a fonte estabilizada de

corrente contínua DC POWER SUPPLY PS-5000 que foi empregada na realização dos experimentos para suprimento de energia.

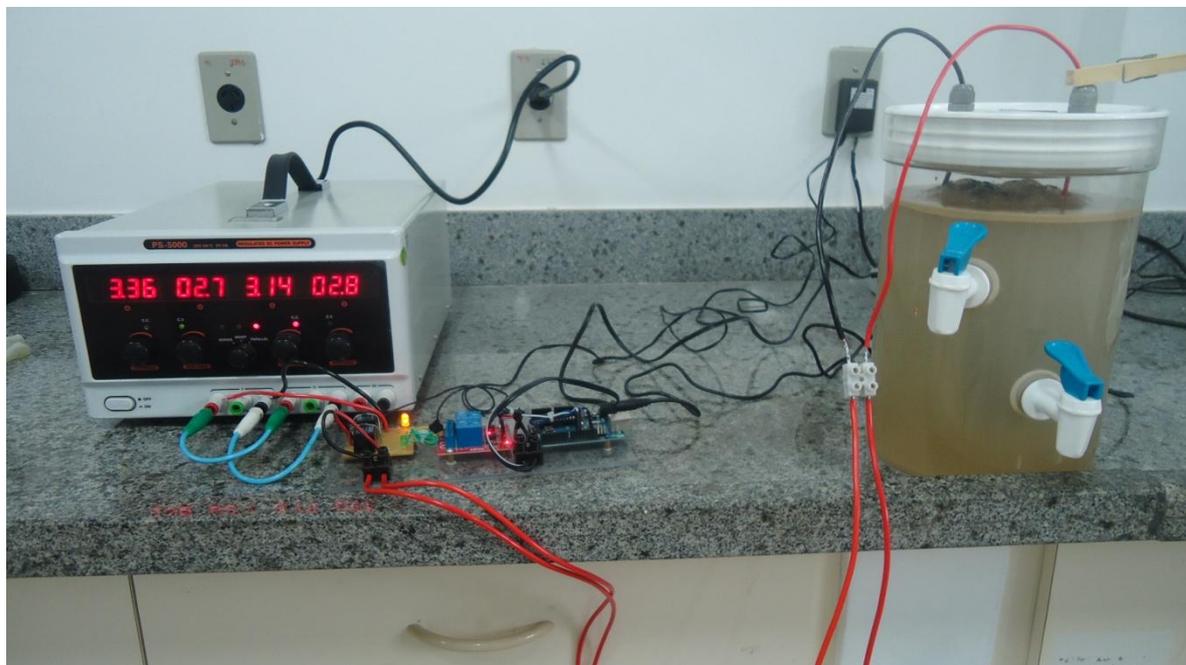


Figura 4.5 – Unidade piloto de eletrofloculação

### **4.3. Procedimento Experimental**

No reator eletroquímico, adicionaram-se 3,5 litros de água produzida sintética. O reator é cuidadosamente tampado, de forma que os eletrodos de alumínio fiquem submersos na água oleosa. Posteriormente, os eletrodos foram conectados ao inversor de polaridade, que por sua vez, foi interligado a fonte de corrente contínua. Em seguida, ligou-se a fonte e acionou-se o cronômetro, submetendo o efluente a diferentes tempos de eletrólise. A cada 5, 10, 20 e 30 minutos de exposição do efluente à eletrólise, uma alíquota de 350 mL foi extraída através da torneira inferior (mostrada na Figura 4.3) e armazenada em frasco âmbar, sendo mantida em geladeira a 4°C para posteriormente ser analisada.

#### 4.4. Metodologia Analítica

Para a caracterização das emulsões foram realizadas análises segundo metodologias adaptadas do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) determinando-se a demanda química de oxigênio (DQO), o teor de óleos e graxas (TOG), o pH, a condutividade elétrica, o teor de sólidos totais, fixos e voláteis, a acidez e a alcalinidade.

##### 4.4.1. Determinação da Demanda Química de Oxigênio (DQO) – Método Colorimétrico

A demanda química de oxigênio (DQO) é a quantidade de oxigênio consumido na oxidação química da matéria orgânica existente na água. É expressa em miligramas de oxigênio por litro de água. Usada geralmente como indicador do grau de poluição de um corpo de água, ou de uma água residual. (NBR 9896/1993). A determinação da DQO foi realizada pelo método colorimétrico adaptado do *Standard Methods* (APHA, 2005).

##### a) Preparação dos reagentes

Solução de ácido sulfúrico e sulfato de prata: Dissolveu-se completamente 6,6667 g de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (98%) com 1 L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%).

Solução de dicromato de potássio: O dicromato (9,8063 g) foi seco em estufa por 2 horas a 105°C. Em seguida, foi dissolvido em aproximadamente 100 mL de água destilada. Adicionou-se, então, 6,64 g de  $\text{HgSO}_4$  e depois lentamente 33,44 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, elevou-se o volume a 200 mL.

#### b) Curva de calibração

Solução de Biftalato de potássio: Adicionou-se 212,5 mg de biftalato de potássio (previamente seco a 103°C por 2 horas) em 500 ml de água destilada. Com esta solução estoque, foram preparadas 20 diluições resultando nos pontos utilizados na construção da curva de calibração, como mostrado na Tabela A.1 do Apêndice.

#### c) Procedimento experimental para a DQO

Adicionou-se no tubo de DQO, nesta ordem, os seguintes reagentes: 2,5 mL da solução de  $H_2SO_4 + Ag_2SO_4$ , 0,3 mL de água, 0,5 mL de solução de dicromato e por fim 2,0 mL da amostra. Para o branco, adicionou-se 2,0 mL de água destilada em vez da amostra.

Levou-se a digestão a 150°C, por 2 horas, em um digestor MARCONI DRY BLOCK MA4004.

A leitura das absorvâncias foi realizada no espectrofotômetro DR5000 HACH do Laboratório no comprimento de onda de 620 nm. Para construir a curva de calibração e obter a equação da reta utilizou-se um *software* convencional como ferramenta computacional. Através desta equação, foi possível calcular a concentração de DQO de todas as amostras.

#### 4.4.2. Determinação do Teor de óleos e graxas (TOG) – Método Colorimétrico

O método de colorimetria consiste na extração da fase orgânica da fase aquosa utilizando-se hexano como solvente (Manual PETROBRAS, 2000).

#### a) Curva de calibração

Para a construção da curva de calibração do TOG foi utilizado como padrão o óleo desidratado a menos que 2%. Pesou-se 0,01 g do óleo e fez-se a dissolução do óleo com hexano. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e a esta adicionada hexano até atingir o nível do balão. Obteve-se assim uma solução estoque de 100 mg/L. Desta solução, foram preparadas 5 diluições: 4, 12, 20, 40 e 80 mg/L. Do mesmo modo, pesou-se 0,015 g do óleo para um balão volumétrico de 100 mL, obtendo-se então uma solução de 150 mg/L. A partir desta, preparou-se uma solução diluída de 135 mg/L. Completando uma conjunto de 8 pontos de diferentes concentrações (4 a 150 mg/L).

As absorvâncias destas soluções foram medidas no espectrofotômetro DR5000 HACH, com uma varredura de comprimento de onda na faixa de 190 nm a 950 nm, em um passo de 2 nm, utilizando uma cubeta de quartzo de 10 cm de comprimento por 1 cm de caminho óptico. O gráfico da varredura se encontra no Apêndice B.

Com os dados de absorvância, construiu-se um modelo de regressão linear, utilizando-se um *software* convencional como ferramenta computacional.

#### b) Extração com hexano

Transferiu-se 40 mL da amostra para um funil de separação de 250 mL. No frasco de amostragem foram adicionados 5 mL de hexano com o objetivo de remover todo resíduo de óleo. Posteriormente o resíduo juntamente com o hexano foi transferido para o funil de separação contendo a amostra. O funil foi agitado durante dois minutos, abrindo-se a torneira periodicamente para aliviar a pressão. Em seguida o funil foi colocado em descanso para a formação de duas fases: aquosa e orgânica. A fase aquosa foi encaminhada para o frasco de amostragem. A fase orgânica (hexano + óleo) foi filtrada por um papel de filtro contendo aproximadamente um grama de sulfato de sódio anidro para um balão volumétrico de 25 mL.

Esta etapa de extração foi realizada em triplicata a fim de garantir a remoção total do óleo da fase aquosa. O nível do balão volumétrico contendo o extrato foi então completado com hexano e homogeneizado. Para cada amostra, a extração foi realizada em triplicata.

#### c) Quantificação do óleo e graxa

A leitura das absorvâncias foi realizada no espectrofotômetro DR5000 HACH no comprimento de onda encontrado para a representação do óleo. O branco utilizado foi o hexano p.a.. Foi realizada a leitura da absorvância para cada amostra e com a equação da reta obtida pela regressão linear, calculou-se o teor de óleos e graxas.

#### 4.4.3. Determinação de pH

Os pHs das amostras foram medidos com o pHmetro de bancada Metrohm® 827 pH Lab Meter com compensação automática de temperatura, com faixa de leitura de 0,0 a 14,0, resolução de 0,001. Foi utilizado um eletrodo de vidro de calomelano, calibrado com soluções tampões de pH 4, 7 e 9.

#### 4.4.4. Determinação da Condutividade Elétrica

A condutividade elétrica foi obtida com condutivímetro portátil Hach de modelo HQ14d com faixa de medição entre 0,01 e 400  $\mu\text{S cm}^{-1}$ , resolução de 0,01  $\mu\text{S cm}^{-1}$  e precisão  $\pm 0,5\%$ . Para cada ensaio aferia-se o condutivímetro Hach, utilizando uma solução padrão de NaCl de 1000  $\mu\text{S cm}^{-1}$ .

#### 4.4.5. Determinação de Sólidos Voláteis, Fixos e Totais

A determinação de sólidos totais, voláteis e fixos foi realizada pelo método gravimétrico. Neste método, cadinhos de porcelana foram calcinados em mufla, durante 30 minutos, a 550°C. Em seguida os cadinhos foram retirados e colocados em dessecador. Posteriormente, as massas dos cadinhos frios foram medidas em balança analítica e seus valores registrados (P1). Cerca de 40 mL de amostra foi transferida para os cadinhos e estes colocados em estufa, a 103°C, até obtenção de massa constante. Os cadinhos foram retirados da estufa e colocados em dessecador para esfriar. Após, verificou-se as massas (P2). Por fim, os cadinhos com amostra foram levados à mufla, por 30 minutos, a 550°C. Estes foram retirados e esfriados no dessecador e os valores das massas foram medidos em balança analítica (P3). Esta metodologia foi adaptada do *Standard Methods* (APHA, 2005).

A determinação dos sólidos totais, voláteis e fixos foi realizada por diferença das massas, segundo as Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente:

$$ST\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(P_2 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}}(\text{mL})} \quad (4.1)$$

$$SV\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(P_2 - P_3) * 1000}{V_{\text{amostra}}(\text{mL})} \quad (4.2)$$

$$SF\left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) = \frac{(P_3 - P_1) * 1000}{V_{\text{amostra}}(\text{mL})} \quad (4.3)$$

#### 4.4.6. Acidez

A acidez em águas consiste na capacidade de um meio aquoso em reagir quantitativamente com uma base forte a um pH definido. É expressa em miligramas por litro de carbonato de cálcio equivalente, a um determinado pH (NBR 9896/1993).

A determinação da acidez das amostras foi realizada através do método titulométrico com indicador. Para o desenvolvimento deste método, foram utilizadas as soluções de hidróxido de sódio 0,02 mol/L, de fenolftaleína e biftalato de potássio.

##### a) Padronização da solução de NaOH 0,02 mol/L

Na padronização da solução de NaOH 0,02 mol/L, a massa de biftalato de potássio foi calculada considerando um gasto de 20 mL desta solução. Posteriormente adicionou-se 90 mL de água destilada juntamente com o biftalato anteriormente calculado em um erlenmeyer de 250 mL e 3 a 4 gotas de fenolftaleína.

Titulou-se com a solução de NaOH até a coloração levemente rósea. O volume gasto foi utilizado para determinar o fator de correção volumétrico.

##### b) Determinação da acidez da amostra

Transferiu-se 10 mL de amostra homogeneizada com 90 mL de água destilada para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 a 4 gotas de fenolftaleína; posteriormente foi realizada a titulação com a solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L.

Com o volume gasto de hidróxido de sódio, obteve-se a acidez através da Equação 4.4:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 = \frac{V_0 * F_c * 1,0 * 1000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.4)$$

em que:  $V_0$  é o volume gasto (mL) da solução de hidróxido de sódio 0,02 mol/L na titulação,  $F_c$  é o fator de correção volumétrico e  $V_{\text{amostra}}$  o volume (mL) da amostra.

#### 4.4.7. Alcalinidade

A alcalinidade em águas caracteriza a capacidade de um meio aquoso neutralizar compostos ácidos, devido à presença de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos, geralmente de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (sódio, potássio, cálcio, magnésio, e outros) e ocasionalmente boratos, silicatos e fosfatos. É expressa em miligrama por litro de carbonato de cálcio equivalente (NBR 9896/1993).

A alcalinidade à fenolftaleína representa apenas o teor de hidróxidos e/ou carbonatos da amostra, expresso em termos de  $\text{CaCO}_3$ . Enquanto a alcalinidade total representa o teor de hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos da amostra, expressa em termos de  $\text{CaCO}_3$ .

Uma água possui alta alcalinidade quando apresenta valores acima de 2000 mg/L de  $\text{CaCO}_3$  e baixa alcalinidade quando apresenta valores abaixo de 20 mg/L.

A determinação de alcalinidade das amostras foi realizada através do método titulométrico com indicador. Neste método, foram utilizadas as soluções de ácido sulfúrico 0,01 mol/L, de fenolftaleína, de alaranjado de metila, de indicador misto e de carbonato de sódio 0,025 mol/L.

a) Preparação do indicador misto

Dissolveu-se 0,02 g de sal sódico de vermelho de metila e 0,1 g de sal sódico de verde bromocresol em 100 mL de água destilada (NBR 13736/96).

b) Padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01 mol/L

Transferiu-se 10 mL de solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> com 90 mL de água destilada em um erlenmeyer de 250 mL e adiciona-se 3 a 4 gotas de indicador misto (NBR 13736/96). A titulação foi realizada com a solução de ácido sulfúrico 0,01 mol/L até a mudança de azul esverdeada para salmão (pH 4,6). Com o volume gasto, determinou-se o fator de correção volumétrico da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

c) Determinação da alcalinidade da amostra

Transferiu-se 10 mL de amostra homogeneizada com 90 mL de água destilada para um erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína, quando a amostra apresentava uma coloração rósea, titulava-se com a solução de ácido sulfúrico 0,01 mol/L até o desaparecimento da cor e o volume gasto era anotado. Ainda sobre a mesma amostra adicionou-se 3 gotas de alaranjado de metila, quando a amostra apresentava uma coloração amarelada, titulava-se com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até ficar levemente avermelhada a o volume total gasto era anotado, incluindo aquele para a fenolftaleína.

Com o volume gasto de ácido sulfúrico para o indicador fenolftaleína, obteve-se a alcalinidade através da Equação 4.5:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 = \frac{V_1 * F_c * 0,01 * 100000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.5)$$

em que:  $V_1$  é o volume gasto (mL) da solução de ácido sulfúrico 0,01 mol/L na titulação até a mudança da coloração rósea para incolor,  $F_c$  é o fator de correção volumétrico da solução  $H_2SO_4$  e  $V_a$  o volume (mL) da amostra.

A alcalinidade total é dada pela Equação 4.6:

$$\frac{\text{mg}}{\text{L}} \text{CaCO}_3 = \frac{V_T * F_c * 0,01 * 100000}{V_{\text{amostra}}} \quad (4.6)$$

em que:  $V_T$  é o volume total gasto (mL) de ácido sulfúrico 0,01 mol/L na titulação,  $F_c$  é o fator de correção volumétrico da solução  $H_2SO_4$  e  $V_a$  o volume (mL) da amostra.

#### **4.5. Metodologia Estatística**

O planejamento experimental fatorial é normalmente empregado no início dos ensaios, quando há um número grande de fatores a serem estudados, desejando-se avaliar de forma aproximada, com tempo e custo menores, os efeitos destes fatores sobre a variável resposta. Deste modo, para analisar a influência de determinados parâmetros na técnica de eletrofloculação foram estudados os seguintes fatores: concentração de NaCl utilizada no preparo das amostras, pH inicial e distância entre eletrodos. Para isso, foi delineado e executado um planejamento fatorial  $2^3$ , isto é, três fatores, cada um com dois níveis.

Na matriz de planejamento experimental, os valores das variáveis estão representados por -1 para o nível “baixo” e +1 para o nível “alto”. Os fatores e seus respectivos níveis estão apresentados na Tabela 4.2. A escolha de cada fator foi baseada nos resultados encontrados na literatura (DROGUI et al. , 2008; KOPARAL et al. 2008; CERQUEIRA; MARQUES, 2011).

Tabela 4.2 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento fatorial  $2^3$ .

Fatores	Níveis	
	-1	+1
[NaCl]	10 g/L	14 g/L
pH inicial	4	8
Distância entre eletrodos	0,5 cm	1,0 cm

A matriz do planejamento experimental fatorial foi utilizada para amostras de água oleosa sintética, e realizada para diferentes variáveis respostas: Condutividade elétrica, concentração de sólidos totais, constantes  $k_{DQO}$  e  $k_{TOG}$ . (Apêndice C). A análise estatística do planejamento fatorial definido foi realizada por um *software* estatístico convencional, determinado assim a significância de cada fator nas variáveis respostas.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para avaliar quais variáveis que influenciam a eficiência da técnica de eletrofloculação, foram realizados experimentos utilizando-se água oleosa sintética (emulsão O/A), variando-se os seguintes parâmetros: concentração de NaCl (g/L), pH inicial da emulsão e distância entre eletrodos. Entretanto, foram ainda realizados testes preliminares para definir o tamanho mais eficiente do eletrodo de alumínio que seria empregado em todos os experimentos, visando o tratamento do efluente escolhido. Outros parâmetros também foram abordados, tais como o consumo energético e o custo de operação do sistema.

Uma comparação entre os tempos de tratamento com os eletrodos de alumínio é apresentada na Figura 5.1.

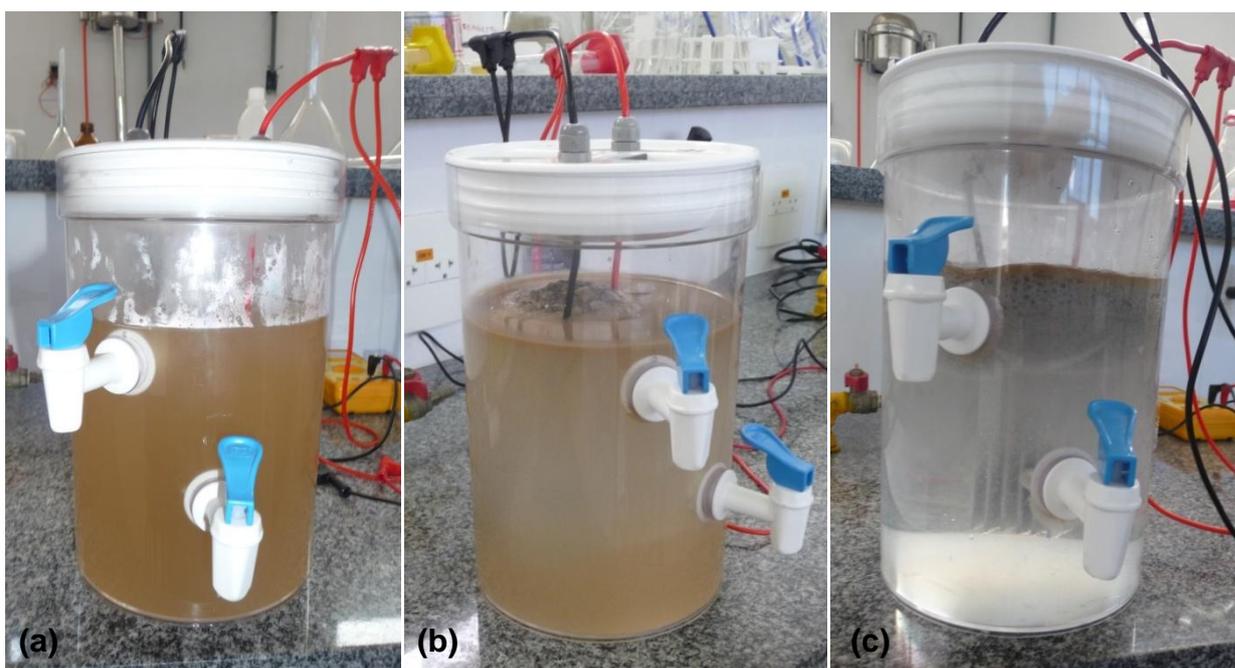


Figura 5.1 - Fotos do reator eletrolítico em diferentes tempos de tratamento, respectivamente (a) efluente bruto, (b) após 5 minutos e (c) 30 minutos, da esquerda para a direita.

Uma foto da espuma gerada durante a eletroflotação está apresentada na Figura 5.2.



Figura 5.2 - Foto da espuma gerada durante a eletroflotação.

A Figura 5.3 mostra uma foto da camada de bolhas que se forma com o decorrer do tratamento.



Figura 5.3 - Foto da camada de bolhas formada no decorrer do tratamento.

A Figura 5.4 apresenta a formação de bolhas nas placas de alumínio.



Figura 5.4 – Foto da formação de bolhas nos eletrodos de alumínio.

Na Figura 5.5, pode-se verificar o clareamento da água à medida que o tempo de eletrólise aumenta.



Figura 5.5 – Aspecto visual do efluente bruto (1) e após o tratamento com eletrofloculação no tempo de eletrólise de (2) 5 minutos, (3) 10 minutos, (4), 20 minutos e (5) 30 minutos.

### **5.1. Curvas de calibração**

#### Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Para determinar a curva de calibração para a Demanda Química de Oxigênio foram realizadas diluições contendo concentrações diferentes a partir de uma amostra padrão. Seguindo as etapas descritas na metodologia, foi realizada a leitura da

absorbância de cada amostra empregando-se um comprimento de onda de 620 nm. Os valores obtidos das absorbâncias em relação à concentração foram plotados num gráfico obtendo-se, assim, a curva de calibração para a DQO (Figura 5.6).

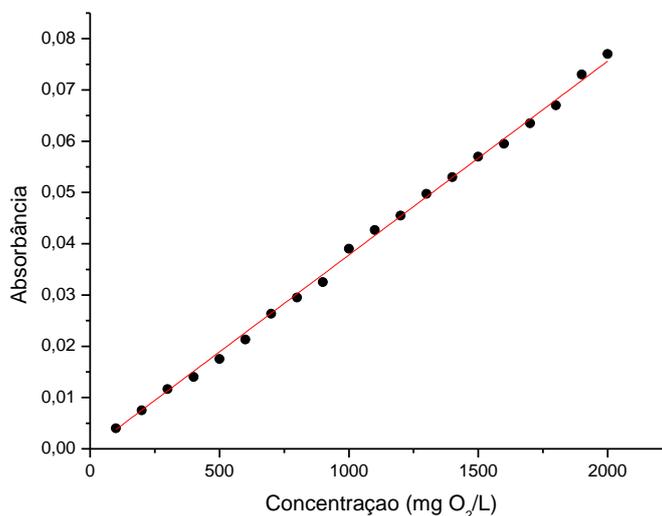


Figura 5.6 – Curva de calibração de DQO.

Mediante auxílio de um *software* convencional ajustou-se a equação da reta, na qual o ajuste apresentou um bom valor de coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9996$ ). A Equação 5.1 apresenta a equação de ajuste da curva de calibração.

$$Abs = 3,78116 * 10^{-5} * C_{DQO} \quad (5.1)$$

Para estimar o percentual de remoção de DQO utilizou-se a Equação 5.2.

$$\%DQO = \frac{DQO_{t=0} - DQO_{t=x}}{DQO_{t=0}} * 100 \quad (5.2)$$

em que:  $DQO_{t=0}$  é a demanda química de oxigênio inicial antes do início da eletrólise e  $DQO_{t=x}$  é a DQO realizada no tempo x para cada amostra coletada no tempo de eletrólise pré-definido.

### Teor de óleos e Graxas (TOG)

Como na DQO, a determinação da curva de calibração de TOG foi realizada através da leitura direta das absorvâncias das diluições no comprimento de onda de 258 nm. Após medir os valores de absorvância para cada diluição, estes foram expressos no plano cartesiano relacionando-os em função da concentração, obtendo-se a curva de calibração. Com o auxílio de um *software* convencional obteve-se o ajuste da curva aos dados experimentais em relação à equação da reta. A Figura 5.7 mostra a curva de calibração de TOG apresentando um bom valor de coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,9998$ ).

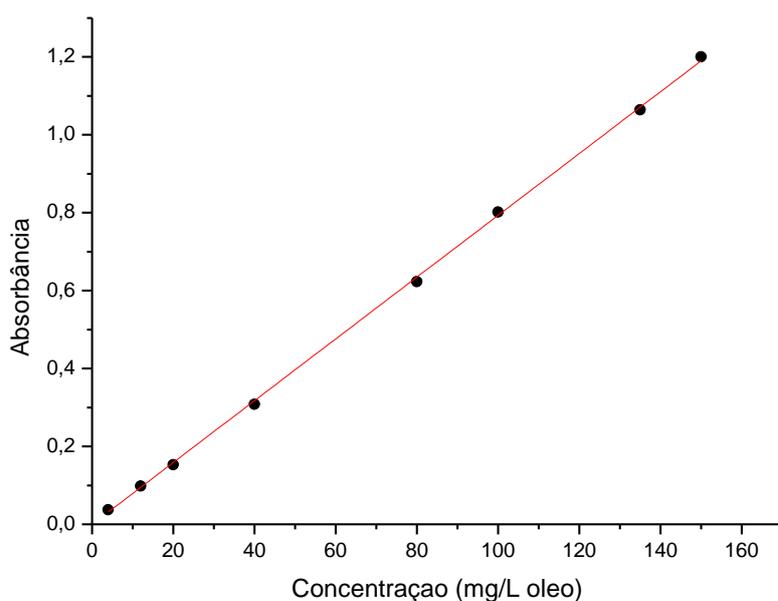


Figura 5.7 – Curva de calibração de TOG.

A Equação 5.3 apresenta a equação de ajuste para a curva de calibração de TOG.

$$\text{Abs} = 3,52265 * 10^{-5} * C_{\text{TOG}} \quad (5.3)$$

A Equação 5.4, análoga a Equação 5.2, foi utilizada para estimar o percentual de remoção de TOG.

$$\%TOG = \frac{TOG_{t=0} - TOG_{t=x}}{TOG_{t=0}} * 100 \quad (5.4)$$

em que:  $TOG_{t=0}$  é o Teor de Óleos e Graxas inicial antes do início da eletrólise e  $TOG_{t=x}$  é o TOG realizado no tempo x para cada amostra coletada no tempo de eletrólise pré-definido.

## 5.2. Determinação da melhor relação área/volume

Nos experimentos preliminares, foram utilizados três eletrodos do tipo colmeia construído com seis placas de alumínio, intercaladas, com diferentes dimensões, denominados “eletrodo A”, “eletrodo B” e “eletrodo C”, mostrado na Tabela 5.1 e na Figura 5.8.

Tabela 5.1 – Dimensões dos eletrodos de alumínio.

Eletrodo	Dimensões (cm)		
	Altura	Largura	Espessura
A	7	3,5	0,2
B	10	5	0,2
C	13	6,5	0,2



Figura 5.8 – Eletrodos de alumínio com tamanhos diferentes.

Inicialmente, foram realizados os testes de eletrofloculação para cada eletrodo de forma a se analisar o percentual de remoção de DQO. Os dados obtidos para a absorbância e % de remoção de DQO foram tabelados e encontram-se no Apêndice A (Tabelas A.2 a A.7). A Figura 5.9 apresenta o comportamento do percentual de remoção de DQO pelo tempo de eletrólise nos eletrodos A, B e C.

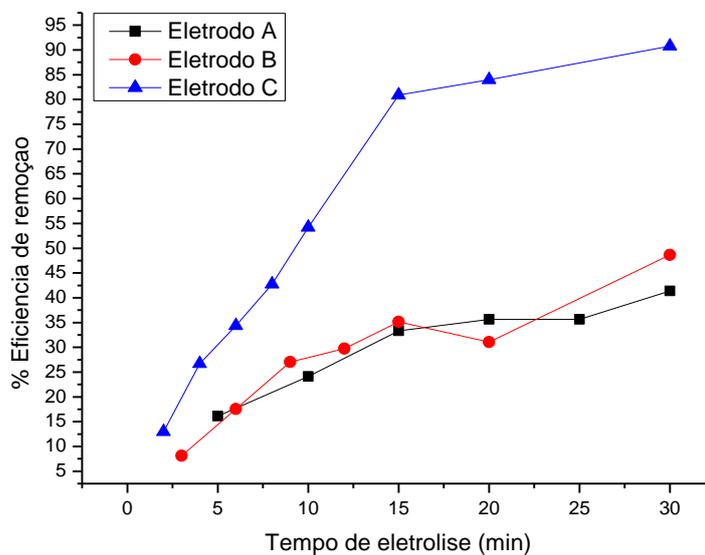


Figura 5.9 – Efeito do tempo de eletrólise na eficiência de redução de DQO para os três eletrodos de alumínio.

As amostras coletadas após 30 minutos de funcionamento do reator foram desconsideradas para a construção do gráfico, visto que a partir deste tempo não ocorreu redução da carga orgânica das amostras, pois a quantidade de matéria orgânica que restou no reator foi mínima fazendo com que o limite de quantificação da análise utilizada não seja capaz de quantificar este valor tão baixo.

A Figura 5.9 mostra que após 15 minutos de eletrólise, a redução de DQO ocorre em uma velocidade bem menor, provavelmente esta baixa velocidade pode ser explicada pelo tempo de detenção hidráulico (TDH). Caso este trabalho tivesse sido realizado em um reator contínuo, as moléculas de efluente a serem tratadas ficariam em média 15 minutos no reator. Para o reator em batelada, esta figura mostra que o tempo suficiente de eletrólise para o efluente estudado foi de quinze minutos visto que a redução de DQO é suficiente para atender a legislação ambiental vigente. Entretanto, empregou-se o tempo de 30 minutos visando atingir o percentual máximo de redução de DQO.

No tempo final de eletrólise, verifica-se que os valores de remoção de DQO para os eletrodos A, B e C são cerca de 40, 50 e 90 %, respectivamente. Como era de se esperar, o eletrodo C foi o mais eficiente na redução da Demanda Química de Oxigênio. A relação área do eletrodo pelo volume de efluente utilizado é maior para o último eletrodo, conseqüentemente maior será a área superficial de contato, ocasionando um aumento na eficiência de redução de DQO. Desta forma, todos os demais resultados apresentados neste trabalho serão referentes ao eletrodo C.

### **5.3. Tempo de eletrólise**

Para estimar o teor de óleos e graxas presente nas amostras coletadas ao longo do tempo, após serem submetidas a técnica de eletrofloculação, utilizou-se os valores obtidos através da leitura de absorvância e seu valor calculado através da curva da reta ajustada a partir da curva de calibração (Equação 5.3). No Apêndice B, a Tabela B.2 mostra os valores estimados para o TOG.

Na Figura 5.10, cada número representa um experimento da matriz de planejamento fatorial (Tabela 4.4) mostrada anteriormente. Destaca-se a tendência do

comportamento encontrado para o teor de óleos e graxas em relação ao tempo de eletrólise. Verifica-se um decréscimo significativo no valor do TOG, logo nos primeiros cinco minutos de eletrólise. Isto provavelmente ocorreu devido ao grande volume de microbolhas geradas tanto no ânodo quanto no cátodo, que fluem de forma ascendente até a superfície percolando a amostra. Este deslocamento faz com que ocorra a flotação das partículas e impurezas em suspensão e, principalmente, do material oleoso presente. Ao final da eletrólise a água apresentou uma concentração média de óleos e graxas de 6,01 mg/L.

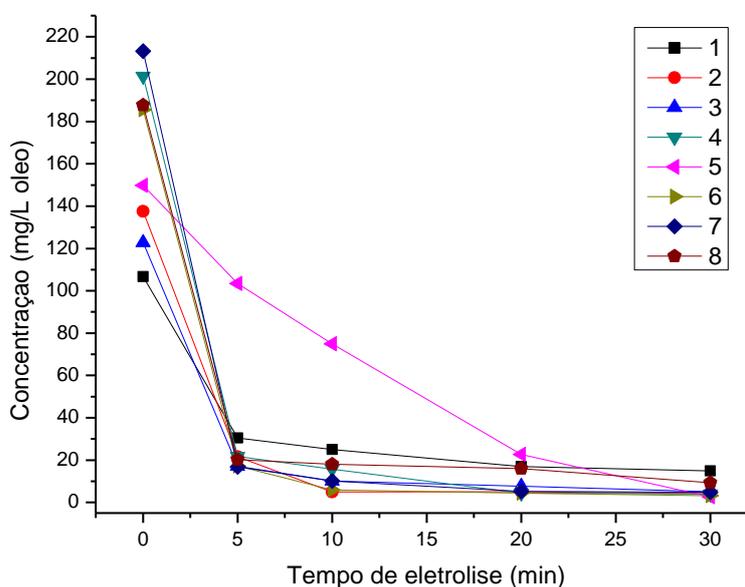


Figura 5.10 – Efeito do tempo de eletrólise no TOG.

Segundo Cerqueira e Marques (2011), durante a eletrólise os íons liberados neutralizam as cargas das partículas dando-se início a coagulação. A eficiência da remoção de óleos e graxas depende diretamente da concentração de íons produzidos pelos eletrodos. Com o aumento do tempo de eletrólise, ocorre um aumento na concentração destes íons e seus flocos de hidróxido. Este aumento proporciona efeito significativo na eficiência de remoção de óleos e graxas. Tal constatação também foi evidenciada neste trabalho.

Na Figura 5.10 ainda pode ser observado que o experimento 5 do planejamento fatorial apresenta dois pontos que se encontram fora da tendência (*outline*), porém a

remoção de TOG no final (30 minutos) apresentou um comportamento esperado em relação à literatura, obtendo um valor acima de 90% (SANTOS et al., 2007; CERQUEIRA; MARQUES, 2011). A remoção de TOG pode ser calculada pela Equação 5.4, apresentando um valor médio de 95,78 %, mínimo de 86,07 % e máximo de 98,26 %.

A Figura 5.11 mostra a DQO em relação ao tempo de eletrólise quanto à sua remoção percentual. Pode-se observar que o comportamento da curva foi similar tanto para a DQO quanto para o TOG. Entretanto, no tempo de 30 minutos, verifica-se um ligeiro aumento. Este aumento ocorreu possivelmente devido à redução no volume de efluente no interior do reator, após a retirada das amostras anteriores nos intervalos de tempo de eletrólise. Tal fato fez com que, na última coleta, a amostra apresentasse um volume maior de flocos. Este problema poderia ser solucionado da seguinte forma: construir um reator de capacidade volumétrica maior, coletar volumes menores de amostra ou utilizar um reator contínuo. Além disso, Mostefa e Tir (2008) explicaram que, para valores de pH elevados, os flocos de hidróxido de alumínio são menos reativos e a floculação é menos eficaz, devido a formação de flocos de tamanhos menores, provocando a formação de um depósito no ânodo e, conseqüentemente, a um aumento na resistência ôhmica do efluente. Na Figura 5.12, pode-se observar que o pH no tempo de 30 minutos chega a valores entre 9 e 10.

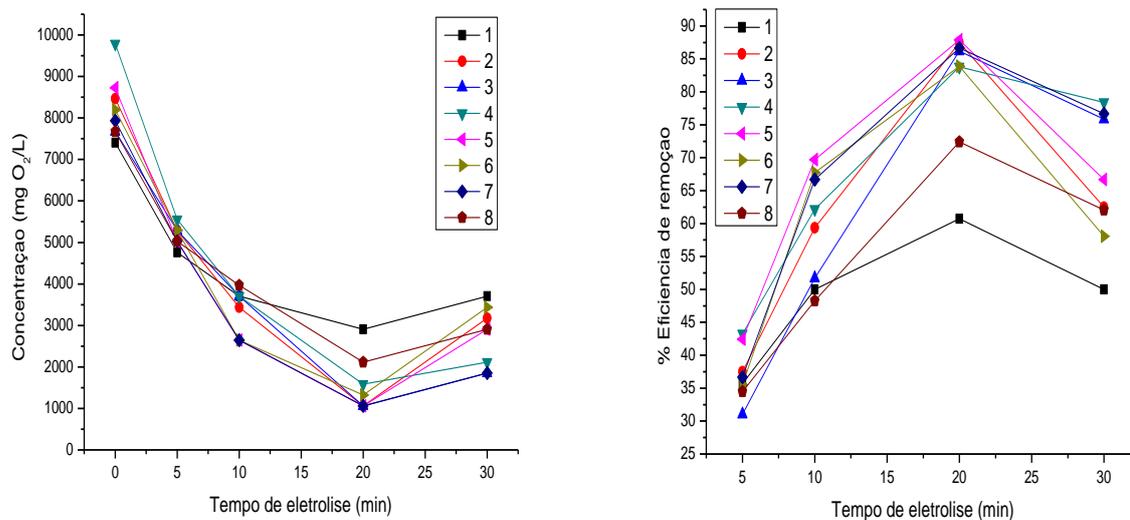


Figura 5.11 – Efeito do tempo de eletrólise na DQO e no seu percentual de remoção.

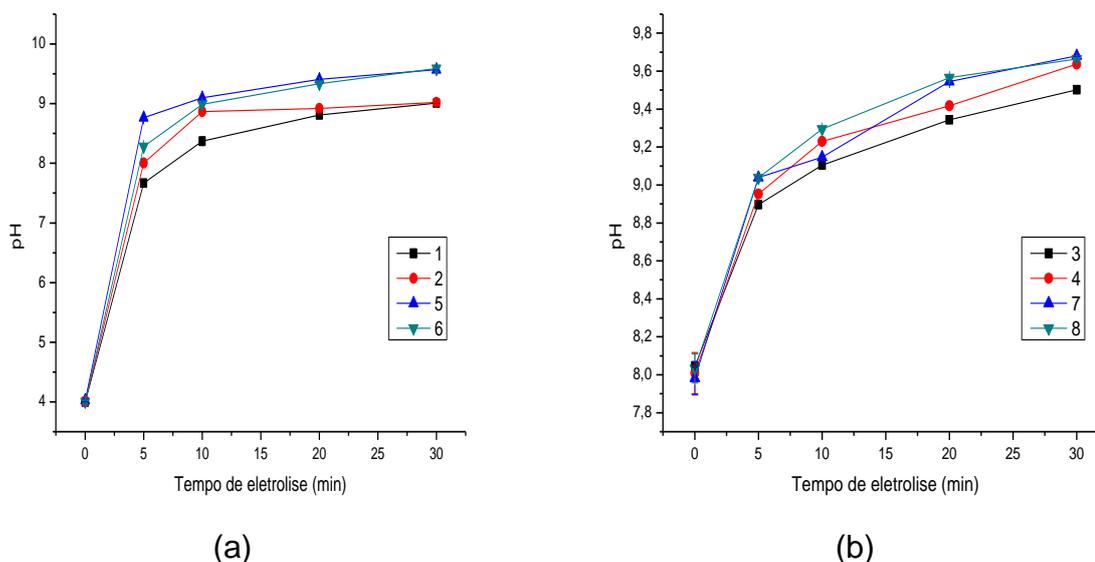


Figura 5.12 – Efeito do tempo de eletrólise no pH das amostras para (a) um pH inicial igual a 4 e (b) um pH inicial igual a 8.

Analisando a Figura 5.12, observa-se um crescimento no pH da emulsão tratada para todos os experimentos. Vik et al. (1984) atribuíram este aumento de pH a liberação de hidrogênio no cátodo. No entanto, Chen (2004) explica o aumento do pH com a liberação de  $\text{CO}_2$  a partir de águas residuais devido à presença de bolhas de  $\text{H}_2$ . Karhu et al. (2012) informaram ainda que este aumento de pH é devido à formação de íons  $\text{OH}^-$  e o aumento mais significativo ocorre em emulsões com pH inicial ácido e neutro.

Nas Figuras 5.13 e 5.14, pode-se verificar que o efeito do tempo de eletrólise para a condutividade elétrica e para a concentração de sólidos totais e sólidos fixos não foi significativo, apresentando valores próximos durante todo o tratamento. Verifica-se também na Figura 5.14, que duas amostras não apresentaram o mesmo comportamento ao final da eletrólise, ocorrendo um aumento da concentração de sólidos em relação ao tempo. Este aumento pode ser consequência da quantidade de flocos coletados juntamente com as amostras. Isto também pode ser evidenciado na análise do comportamento de DQO. Para a concentração de sólidos voláteis, o tempo de eletrólise também não provocou variações significativas. Os seus valores permaneceram próximos, salvo alguns pontos aleatórios (Tabela 5.2).

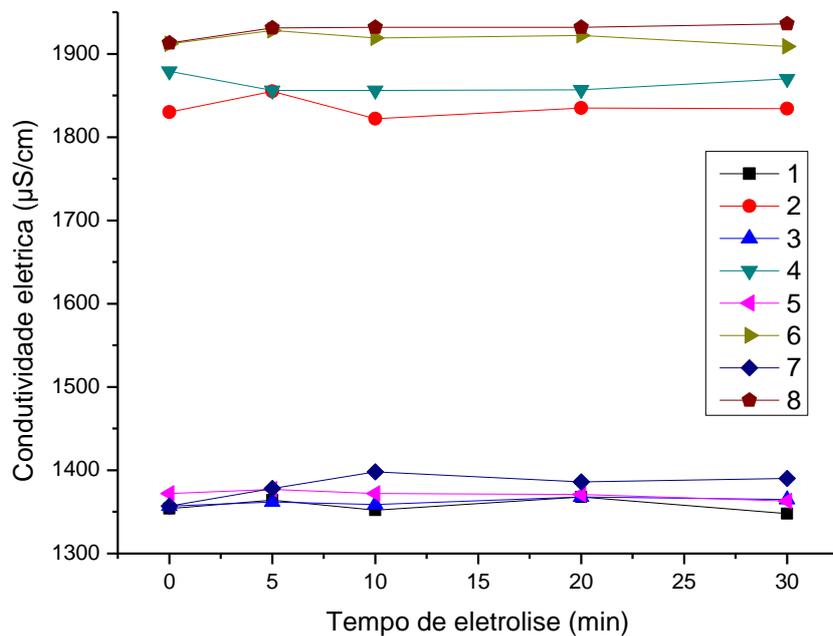


Figura 5.13 – Efeito do tempo de eletrólise na condutividade elétrica das amostras

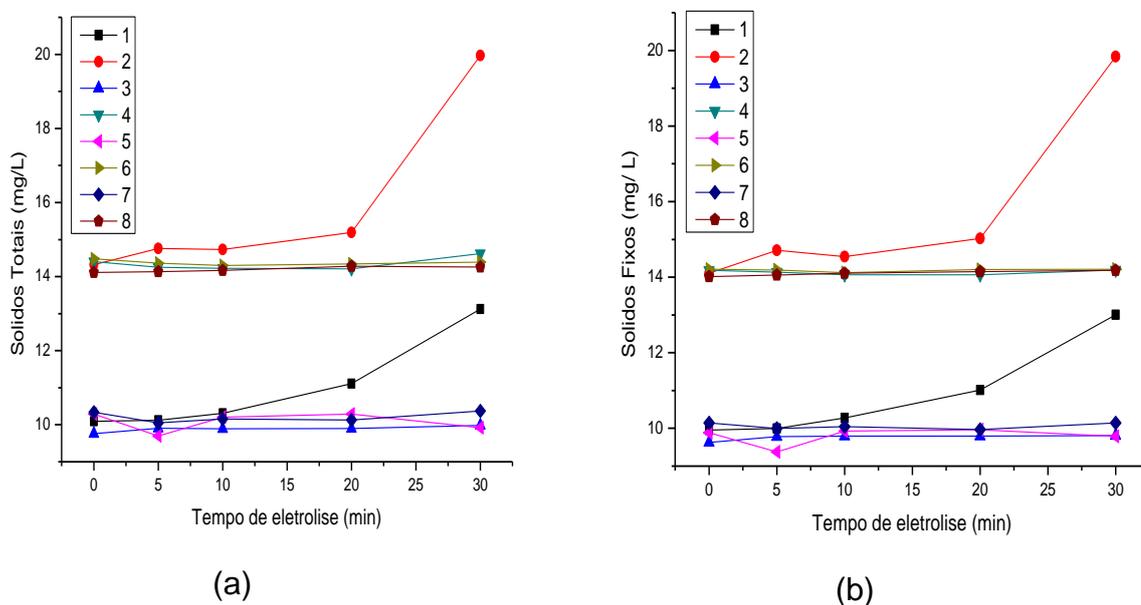


Figura 5.14 – Efeito do tempo de eletrólise na concentração de (a) Sólidos Totais e (b) Sólidos Fixos.

Tabela 5.2 - Concentração de Sólidos Voláteis das amostras em relação ao tempo de eletrólise

Tempo de eletrólise (min)	Sólidos Voláteis (mg/L)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,1408	0,2150	0,1367	0,2242	0,4033	0,2725	0,1892	0,1017
5	0,1283	0,0525	0,1233	0,1175	0,3200	0,1733	0,0592	0,0750
10	0,0375	0,1850	0,0983	0,1562	0,2800	0,1837	0,1150	0,0600
20	0,1000	0,1737	0,1058	0,1500	0,3267	0,1417	0,1642	0,1292
30	0,1175	0,1337	0,1783	0,4325	0,1300	0,1833	0,2350	0,0767

Nas Figuras 5.15 e 5.16, pode-se verificar que quanto maior o tempo de eletrólise, menor é o valor de acidez das amostras. Para a alcalinidade, o contrário foi observado, quanto maior o tempo de tratamento, maior é o valor de alcalinidade. Entretanto, esta última continua dentro do intervalo de alcalinidade total (de 72 a 638 mg/L CaCO<sub>3</sub>) encontrado na análise obtida para água produzida por Gomes (2009), não apresentando valores elevados.

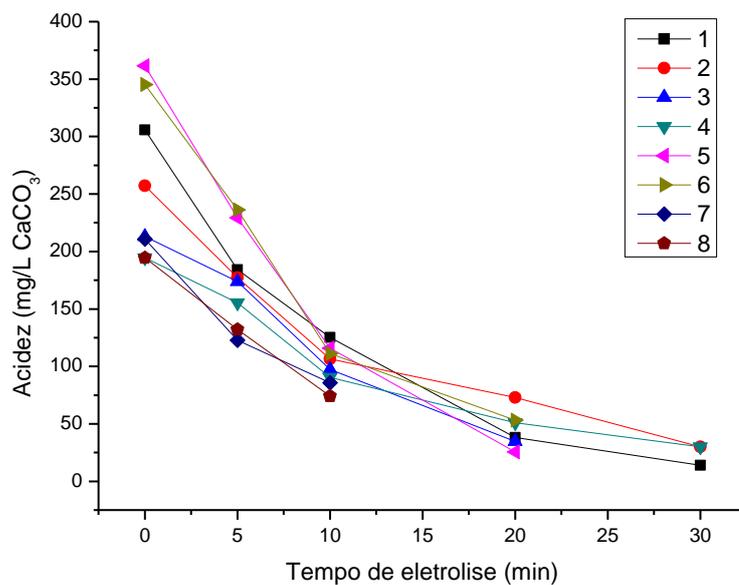


Figura 5.15 – Efeito do tempo de eletrólise na acidez das amostras.

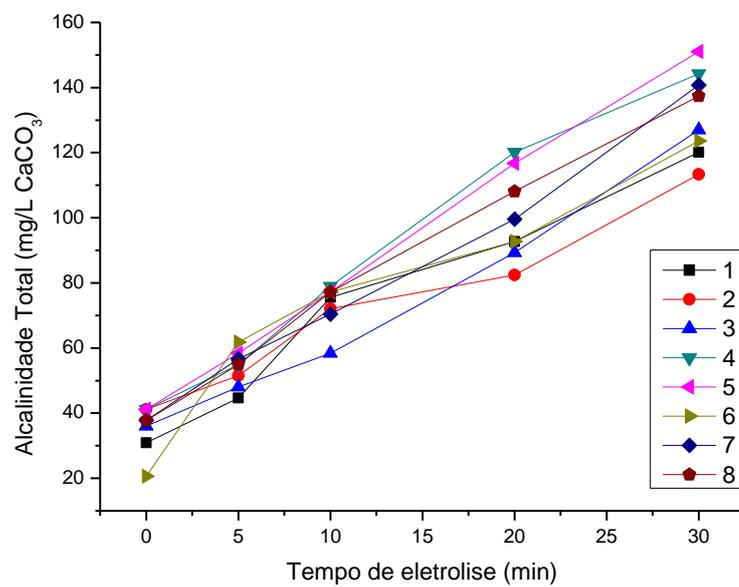


Figura 5.16 – Efeito do tempo de eletrólise na alcalinidade das amostras.

#### 5.4. Planejamento Fatorial

Para o estudo da influência da concentração de eletrólito (NaCl), pH inicial e distância de eletrodos foi realizado um planejamento experimental fatorial completo ( $2^3$ ) sobre as seguintes variáveis respostas: condutividade elétrica, concentração de sólidos totais, DQO e TOG.

##### 5.4.1. Condutividade Elétrica

A análise de variância da condutividade elétrica foi realizada através de um *software* estatístico convencional, considerando os valores obtidos em um tempo de eletrólise de 30 minutos (Tabela C.2 no Apêndice). O gráfico de Pareto (Figura 5.17) revela que tanto a concentração de NaCl quanto a distância de eletrodos foram significativos. A linha pontilhada indica o limite do nível de significância de 95%. Pode-se observar que a concentração de NaCl foi o fator que mais influenciou na condutividade elétrica.

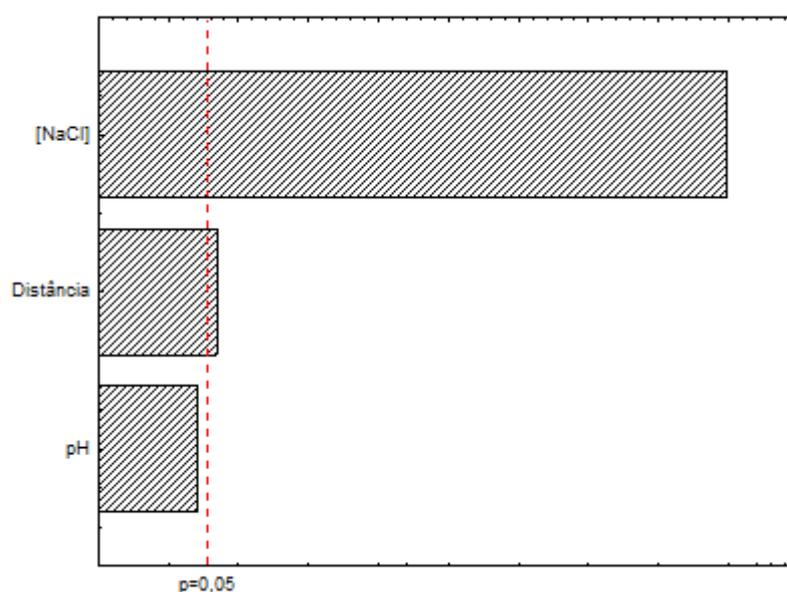


Figura 5.17 – Gráfico de Pareto para a condutividade elétrica.

O cloreto de sódio, em solução aquosa, é um bom condutor de energia. Desta forma, o aumento da concentração de NaCl provoca o aumento na condutividade elétrica do meio, conforme mostrado na Figura 5.18. Pode-se observar também na Figura 5.18 que o aumento do pH inicial das amostras e da distância entre eletrodos contribui para o aumento da condutividade. Entretanto, o valor do pH inicial não foi significativo.

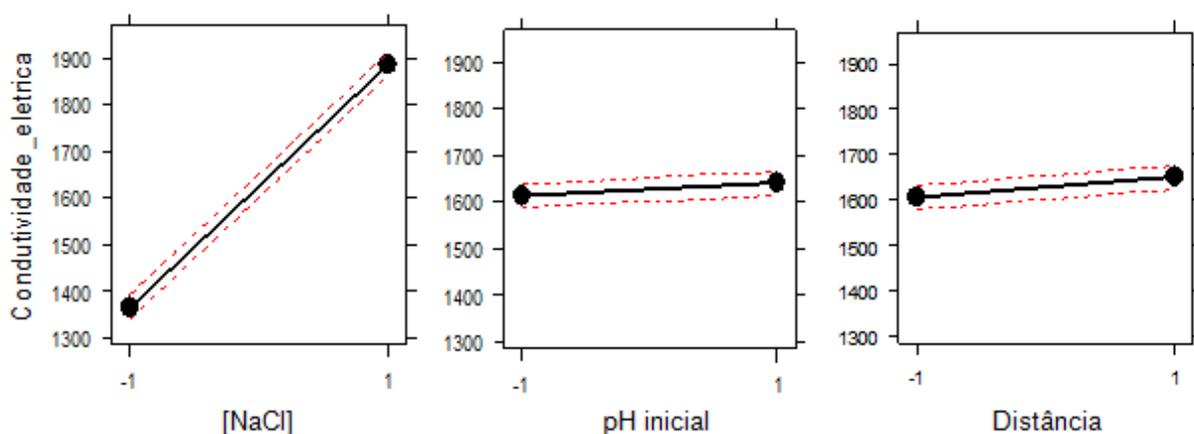


Figura 5.18 – Gráfico dos efeitos para a resposta condutividade elétrica.

Na Figura 5.19, verifica-se que a maior resposta para a condutividade elétrica encontra-se no vértice do cubo com a maior concentração de NaCl, maior pH inicial e maior distância entre eletrodos (com os maiores níveis para todos os fatores).

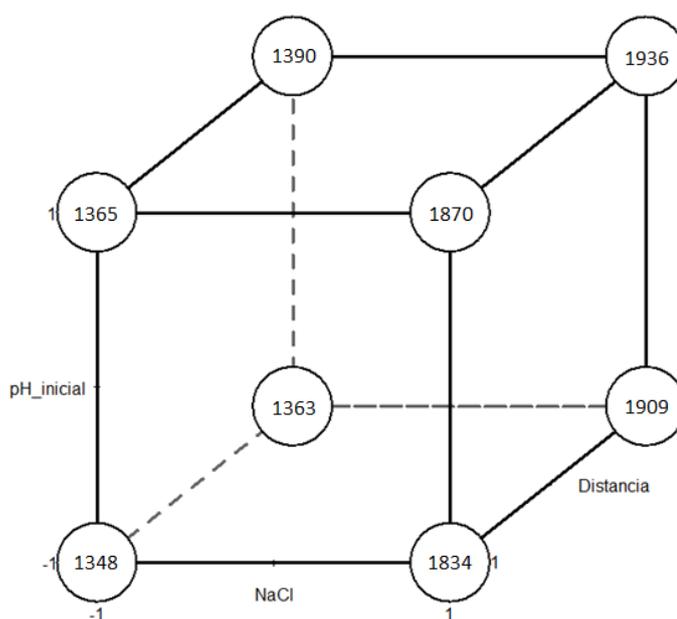


Figura 5.19 – Gráfico de cubo para a resposta condutividade elétrica.

#### 5.4.2. Sólidos Totais

A concentração de sólidos totais foi avaliada em um *software* estatístico convencional através da análise de variância do planejamento fatorial completo utilizado, considerando os valores obtidos em um tempo de eletrólise de 10 minutos (Tabela C.4 do Apêndice). O gráfico de Pareto (Figura 5.20) revela que tanto a concentração de NaCl quanto a distância de eletrodos apresentaram significância no nível de 95%. Verifica-se também que a concentração de NaCl foi o fator que mais influenciou na concentração de sólidos totais, obtendo-se assim um resultado semelhante a condutividade elétrica.

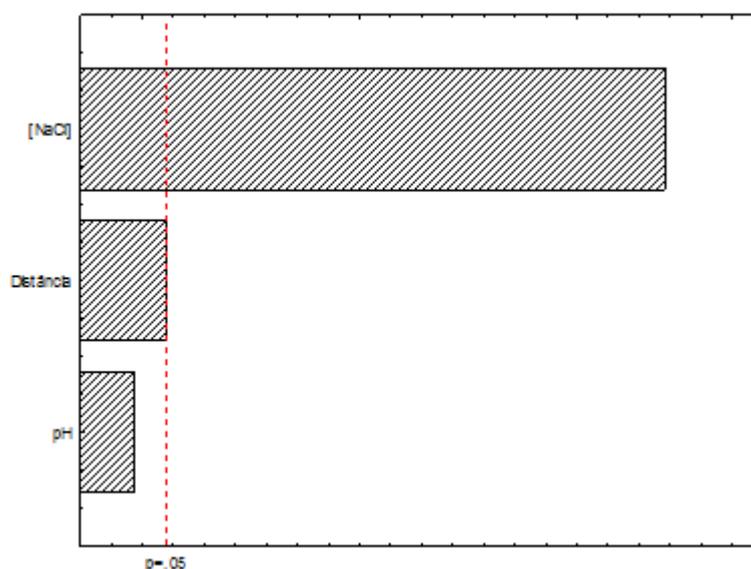


Figura 5.20 – Gráfico de Pareto para a concentração de Sólidos Totais.

Na Figura 5.21, pode-se perceber que o aumento da concentração NaCl favorece no aumento da concentração dos sólidos totais. Todavia, o pH inicial e a distância entre eletrodos influenciam na diminuição do valor de sólidos totais.

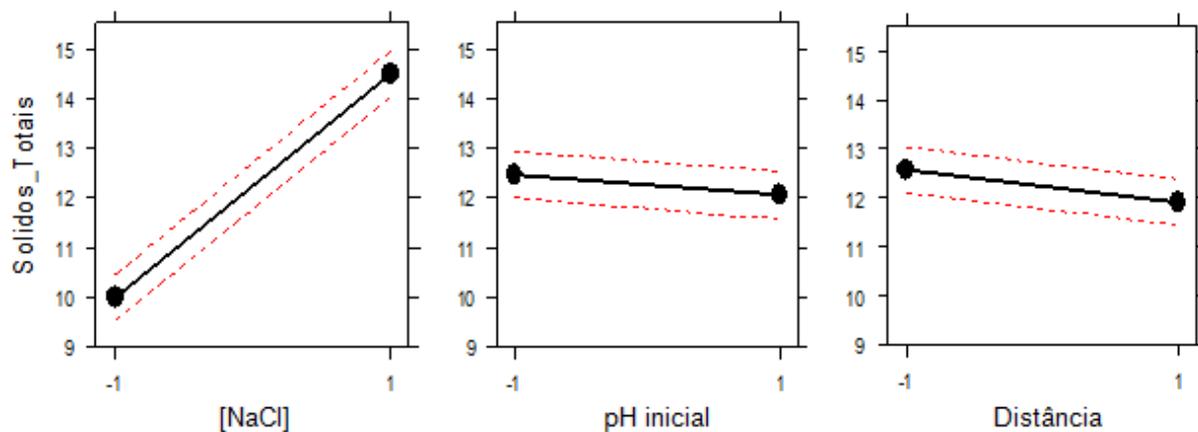


Figura 5.21 – Gráfico dos efeitos para a resposta concentração de Sólidos Totais.

Na Figura 5.22, observa-se que a menor resposta para a concentração de sólidos totais encontra-se no vértice do cubo que apresenta as seguintes condições: menor nível para a concentração de NaCl e maior nível para o pH inicial, como também para a distância entre eletrodos.

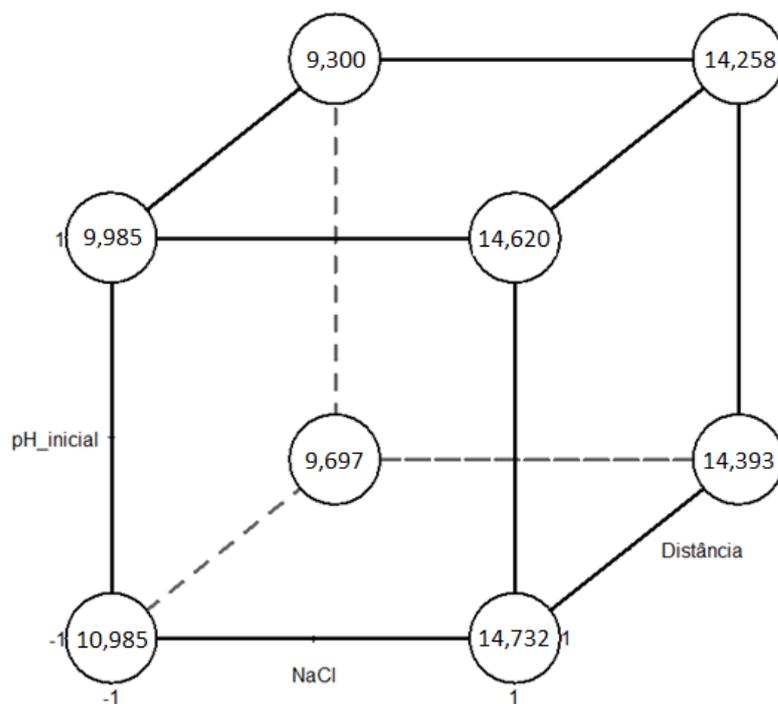


Figura 5.22 – Gráfico de cubo para a resposta concentração de Sólidos Totais.

### 5.4.3. Demanda Química de Oxigênio

A DQO foi analisada através de sua constante de velocidade  $k_{DQO}$  de remoção (Apêndice D). Os valores utilizados na matriz de planejamento experimental são apresentados na Tabela C.6 do Apêndice C. Na Figura 5.23, o gráfico de Pareto mostra que somente a distância entre eletrodos foi significativa no nível de 95% para  $k_{DQO}$ .

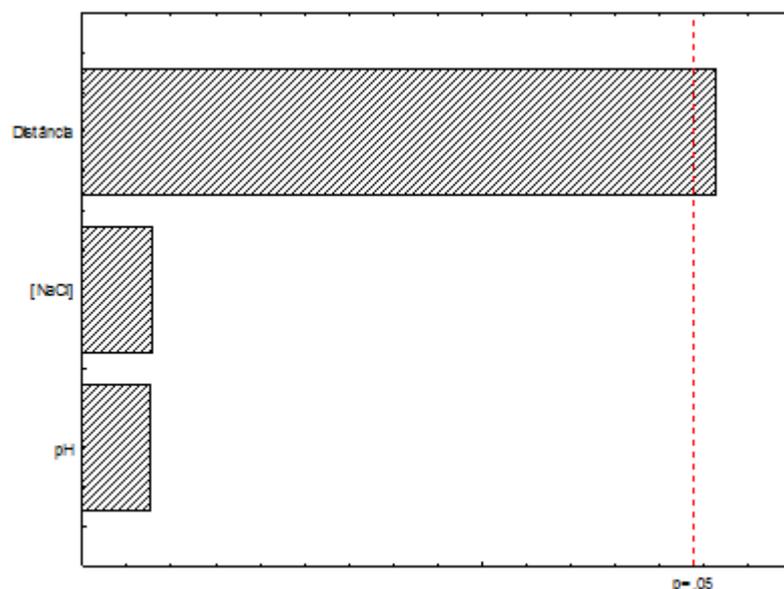


Figura 5.23 – Gráfico de Pareto para a constante de velocidade  $k_{DQO}$ .

A constante de velocidade  $k_{DQO}$  aumenta com o aumento de todos os fatores: concentração de NaCl, pH inicial e distância dos eletrodos (Figura 5.24). O aumento do valor de  $k_{DQO}$  significa que a redução de DQO ocorreu mais rapidamente. Entretanto, somente a distância entre eletrodos provocou um aumento significativo. Este aumento acontece porque os efeitos eletrostáticos dependem desta distância, quando esta aumenta, o movimento dos íons produzidos pelos eletrodos seria mais lento e teriam maior oportunidade de produzir e agregar flocos. Além disso, estes flocos são capazes adsorver mais moléculas (DANESHVAR et al., 2004). Entretanto, o aumento da distância pode provocar um maior consumo de energia, por aumentar a resistividade do meio (CERQUEIRA; MARQUES, 2011).

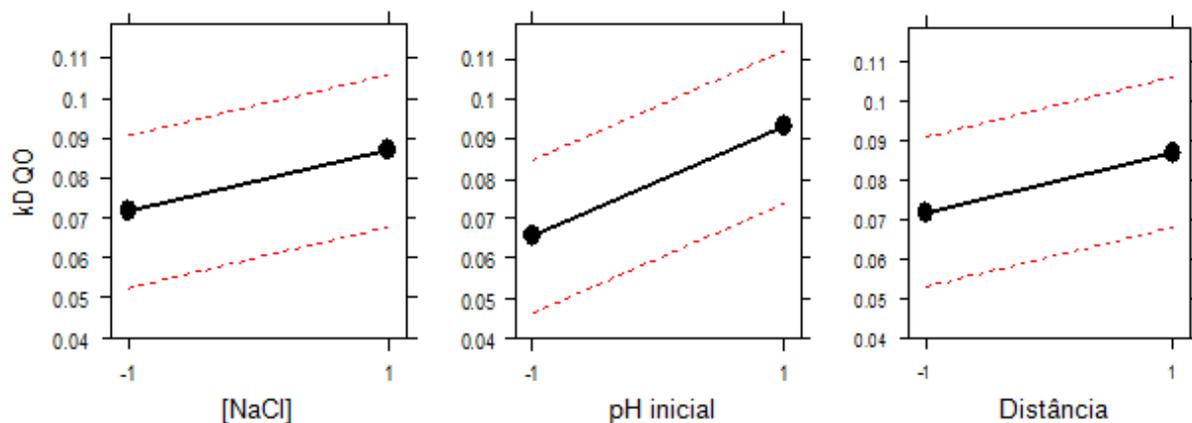


Figura 5.24 – Gráfico dos efeitos para a resposta constante de velocidade  $k_{DQO}$ .

Na Figura 5.25, verifica-se que a maior resposta para a constante de velocidade de remoção de DQO encontra-se no vértice do cubo com os maiores níveis para todos os fatores.

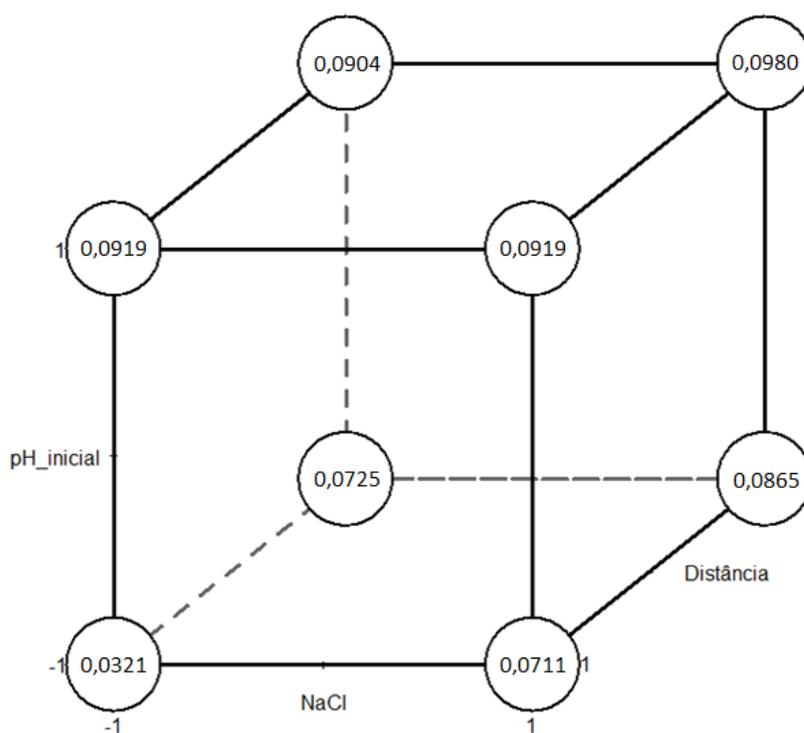


Figura 5.25 – Gráfico de cubo para a resposta constante de velocidade  $k_{DQO}$ .

#### 5.4.4. Teor de Óleos e Graxas

A análise do TOG foi realizada através de sua constante de velocidade  $k_{\text{TOG}}$  (Apêndice D). Os valores utilizados no planejamento fatorial encontram-se na Tabela C.8 do Apêndice C. Na Figura 5.26, pode-se verificar que somente a distância entre eletrodos foi significativa para a constante  $k_{\text{TOG}}$ .

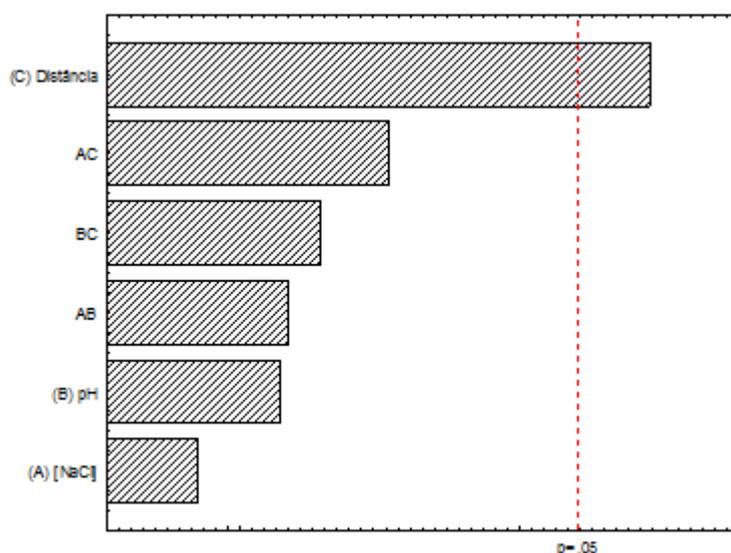


Figura 5.26 – Gráfico de Pareto para a constante de velocidade  $k_{\text{TOG}}$ .

Na Figura 5.27, pode-se observar que a constante de velocidade  $k_{\text{TOG}}$  aumenta com o aumento de todos os fatores: concentração de NaCl, pH inicial e distância dos eletrodos, assim como foi evidenciado para a DQO. O aumento do valor de  $k_{\text{TOG}}$  significa que a redução de TOG ocorreu mais rapidamente. Análogo aos resultados obtidos para a DQO, somente a distância entre eletrodos provocou um aumento significativo. Este aumento pode ser explicado pelos efeitos eletrostáticos, os quais são dependentes desta distância, com o aumento desta ocasionaria em um movimento mais lento dos íons produzidos pelos eletrodos e teriam maior oportunidade de produzir e agregar flocos. Além destes flocos, serem capazes de adsorver mais moléculas (DANESHVAR et al., 2004).

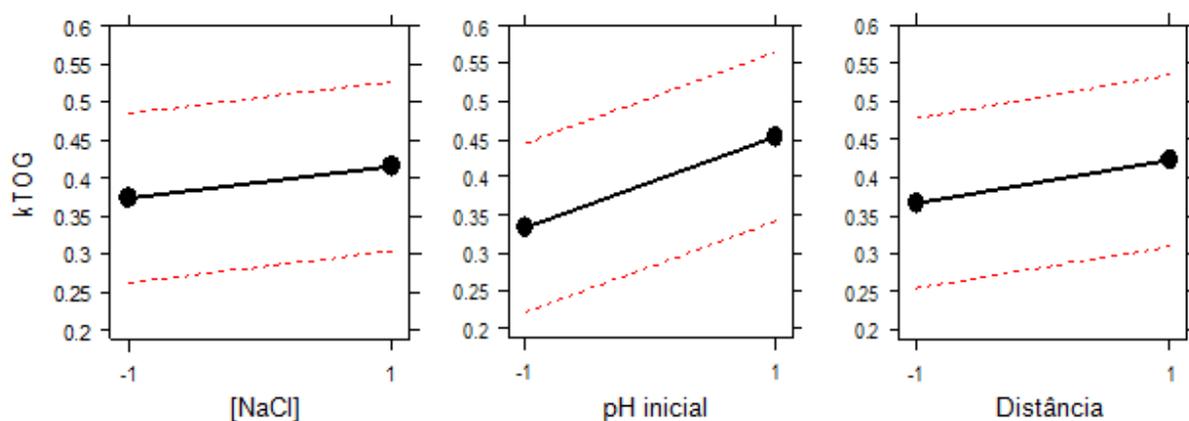


Figura 5.27 – Gráfico dos efeitos para a resposta constante de velocidade  $k_{TOG}$ .

Na Figura 5.28, verifica-se que a maior resposta para a constante de velocidade de remoção de TOG encontra-se no vértice do cubo com os maiores níveis para pH inicial e distância entre eletrodos e menor nível de concentração de NaCl. Entretanto, observando a tendência para as respostas obtidas, o maior valor da constante de velocidade  $k_{TOG}$  seria nas condições onde todos os fatores apresentam seus maiores níveis.

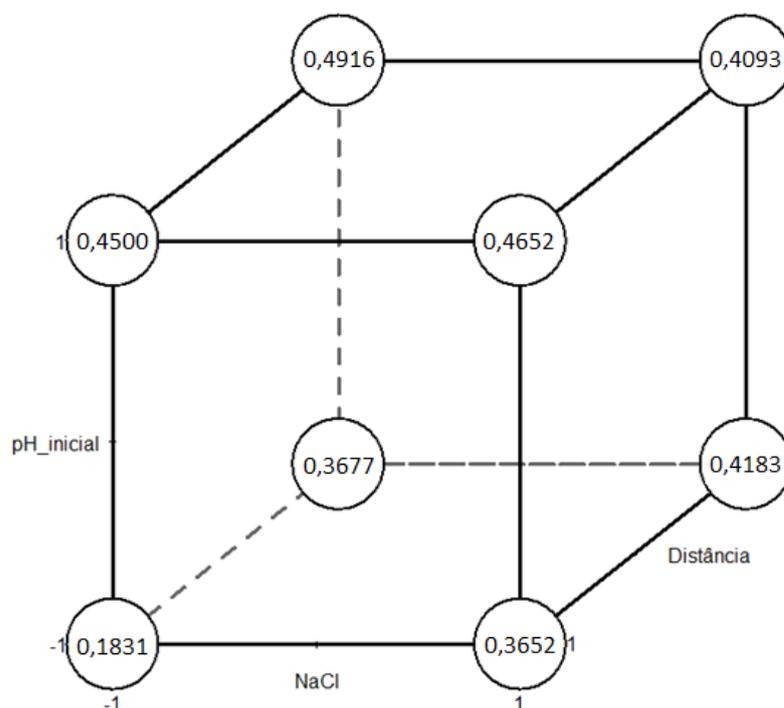


Figura 5.28 – Gráfico de cubo para a resposta constante de velocidade  $k_{TOG}$ .

### 5.5. Consumo dos eletrodos

De acordo com a Equação 3.20, pode-se calcular a massa do material do eletrodo que foi consumida durante a eletrólise. Para o cálculo, é necessário especificar que a massa molar do alumínio é 27 g/mol e o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação é três. A Tabela 5.3 apresenta os valores obtidos para o consumo dos eletrodos em cada experimento.

Tabela 5.3 – Consumo dos eletrodos para cada experimento.

Experimento	Corrente utilizada média (A)	Consumo dos eletrodos	
		(g)	(kg/m <sup>3</sup> )
1	4,28	0,72	0,21
2	4,60	0,77	0,22
3	3,30	0,55	0,16
4	3,26	0,55	0,16
5	3,26	0,55	0,16
6	3,29	0,55	0,16
7	3,25	0,55	0,16
8	3,26	0,55	0,16

### 5.6. Consumo energético

O consumo energético no tratamento de eletrofloculação foi calculado pela Equação 3.21. A Tabela 5.4 apresenta os valores obtidos para o consumo energético e o custo envolvido no tratamento da água produzida em cada experimento. A avaliação do custo foi estimada pela tarifa estabelecida pela ANEEL (2012), sendo o kWh de aproximadamente 27 centavos para indústria.

Os custos que envolvem o tratamento e o descarte de efluentes na produção de petróleo podem variar muito, dependendo da localização do campo, do tipo de

emulsão, da forma de descarte, dos produtos utilizados e do processo selecionado (GALVÃO, 2008). No oeste dos Estados Unidos, o custo varia US\$ 0,19/m<sup>3</sup> a US\$40,9/m<sup>3</sup> para a reinjeção ou descarte de água (CURTICE; DALRYMPLE, 2004 apud GALVÃO, 2008). Ramalho (2008) estima-se um valor de US\$ 6,29/m<sup>3</sup> (aproximadamente R\$ 14/m<sup>3</sup>) para o tratamento e o descarte da água produzida. O autor apresentou custos energéticos mais baixos para os ensaios de eletrofloculação em relação ao tratamento atual. Fornari (2007) obteve resultados satisfatórios para o consumo energético, utilizando a eletrofloculação em efluentes de curtume, em comparação ao tratamento físico-químico convencional.

Tabela 5.4 – Consumo energético para cada experimento.

<b>Experimento</b>	<b>Consumo energético (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Custo energético (R\$/m<sup>3</sup>)</b>
<b>1</b>	1,192	0,32
<b>2</b>	1,539	0,42
<b>3</b>	0,989	0,27
<b>4</b>	1,025	0,28
<b>5</b>	1,199	0,32
<b>6</b>	1,048	0,28
<b>7</b>	1,275	0,34
<b>8</b>	1,141	0,31

Comparando-se os custos energéticos da Tabela 5.4 com o custo estimado por Ramalho (2008) para o tratamento de água produzida (aproximadamente R\$ 14/m<sup>3</sup>), verifica-se que o tratamento de eletrofloculação foi rentável. Pode-se observar também que a variação da concentração de eletrólito, do pH inicial e da distância entre eletrodos não apresentou variações significativas ao custo energético, visto que os valores obtidos nos experimentos estão próximos entre si.

### 5.7. Custo de operação

De acordo com a Equação 3.22, pode-se calcular o custo de operação do reator em batelada. Para o cálculo, foi realizada uma cotação do custo do material do eletrodo com algumas empresas do Estado do Espírito Santo e o valor médio encontrado foi de R\$ 192,00 para uma placa de alumínio de 2 m<sup>2</sup> de área e 2 mm de espessura. Com este dado juntamente com a densidade do material (2697 kg/m<sup>3</sup> para o alumínio), pode-se obter o custo mássico da placa (R\$ 17,80/kg Al). A Tabela 5.5 apresenta os custos de operação estimados para cada experimento.

Tabela 5.5 – Custo de operação para cada experimento.

<b>Experimento</b>	<b>Custo de operação (R\$/m<sup>3</sup>)</b>
1	4,06
2	4,34
3	3,12
4	3,13
5	3,17
6	3,13
7	3,19
8	3,16

O custo operacional médio para os experimentos foi de R\$ 3,41/m<sup>3</sup>. Ferreira (2006) obteve um valor de R\$ 7,01/m<sup>3</sup>, no tratamento de efluente da indústria de papel, utilizando eletrodos de alumínio. A autora afirma que o custo de operação estimado está elevado e que um estudo mais aprofundado deve ser realizado para que otimizações no sistema sejam realizadas a fim de tornar esta técnica comercialmente competitiva.

### 5.8. Mecanismo de desestabilização eletroquímica

Segundo Mostefa e Tir (2008), o processo de desestabilização da emulsão pode ser verificado através da eletrocoagulação. A análise microscópica, antes e depois do tratamento, foi realizada na amostra do experimento 8 do planejamento fatorial (Figura 5.29). A Figura 5.29a mostra que a emulsão inicial contém gotículas de óleo dispersas na fase aquosa. Quando a fonte de corrente contínua é aplicada à emulsão através dos eletrodos, o ânodo é dissolvido e íons de metal ( $\text{Al}^{3+}$ ) são gerados. Estes coagulantes promovem a ruptura da emulsão devido à redução da carga superficial das gotículas, e destroem a ação protetora do agente emulsionante, superando o efeito repulsivo da dupla camada elétrica permitindo assim a formação de aglomerados de gotas de óleo por meio de coalescência (fusão irreversível das gotas). Durante a eletrólise no tratamento de águas oleosas, as gotículas de óleo coaguladas ficam aprisionadas no hidróxido de alumínio altamente disperso ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) formando flocos de grande tamanho (Figura 5.29b) fáceis de serem associados as bolhas de gases formadas e juntamente carregados até a superfície. No final da operação, uma perfeita separação do petróleo a partir de emulsão O/A é obtida; a fase de óleo flutua na superfície e pode ser removida por processos convencionais, tais como: raspagem, sucção, etc.

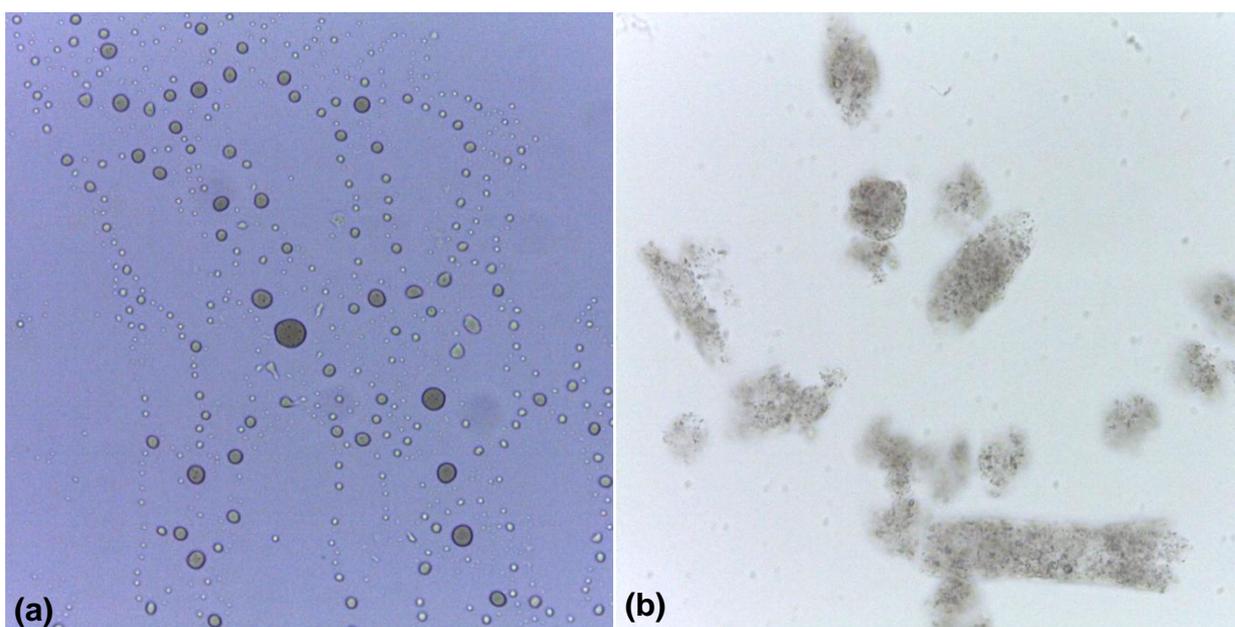


Figura 5.29 – Análise microscópica (Zoom 40x): (a) Emulsão inicial e (b) Flocos de alumínio.

## 6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos neste trabalho, em escala de bancada, que necessita ainda ser melhor investigado (dar continuidade), verificou-se que é possível utilizar a técnica de eletrofloculação no tratamento de água produzida de petróleo devido a valores considerados satisfatórios comparados com a literatura. Tal constatação refere-se a valores superiores a 80% quanto às reduções de TOG e DQO, em um curto tempo operacional (30 minutos), além do consumo energético apresentar-se baixo em relação aos tratamentos convencionais.

Quanto à análise estatística, foi verificado que os fatores mais significativos em relação aos sólidos totais e condutividade elétrica foram: a concentração de cloreto de sódio e distância de eletrodos. Entretanto, para a DQO e para o TOG, somente a distância de eletrodos foi o fator relevante dentro dos parâmetros mínimos e máximos investigados.

A análise microscópica confirmou a desestabilização da emulsão pelo coagulante ( $Al^{3+}$ ) proveniente da dissolução eletrolítica do alumínio no ânodo, com a formação de flocos de grande tamanho.

## 7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Comparar os resultados obtidos para os eletrodos de alumínio com outro tipo de material como aço inoxidável ou ferro.
- Fazer uma caracterização da espuma gerada e estudar maneiras de reaproveitá-la.
- Testar a técnica incluindo um sistema de agitação.
- Fazer um estudo posterior trabalhando com as variáveis pH inicial e distância de eletrodos, fixando-se a concentração de NaCl, devido a limitação do inversor de polaridade. Fazendo assim um planejamento fatorial  $2^2$ , acrescentando pontos centrais e axiais visando a análise de curvatura da superfície encontrando assim um valor ótimo para a operação do tratamento.
- Adaptar a técnica de eletrofloculação em reator eletrolítico contínuo.
- Combinar a eletrofloculação a outro processo de separação, visando o aproveitamento da água após a remoção do óleo.
- Averiguar cuidadosamente a questão da geração dos gases, pois em uma escala industrial, isto pode representar um risco substancial, pelo fato de se estar lidando com hidrogênio, oxigênio, possível aumento de temperatura e, com isto, fonte de ignição.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **ABNT/ NBR 9896/1993**.

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas - **ABNT/ NBR 13736 (Nov/1996)**.

ADHOUM, N.; MONSER, L., **Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mil wastewater by eletrocoagulation**, Chemical Engineering and Processing, n.43, p.1275 – 1280, 2004

ALL, 2003. **Handbook on coal bed methane produced water: Management and Beneficial use alternatives**. Prepared by ALL Consulting for Ground Water Protection Research Foundation, U.S. Department of Energy and U.S. Bureau of Land Management, July 2003, 322 p.

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica. **Consumidores, Consumo, Receita, Tarifa Média – por classe de consumo**. 2012. Disponível em: <[http://rad.aneel.gov.br/ReportServerSAD?%2fSAD\\_REPORTS%2fConsumidoresConsumoReceitaTarifaMedia-ClasseConsumo&rs:Command=Render](http://rad.aneel.gov.br/ReportServerSAD?%2fSAD_REPORTS%2fConsumidoresConsumoReceitaTarifaMedia-ClasseConsumo&rs:Command=Render)> Acesso em: 2 de Jun. 2013.

APHA. **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington: American Public Health Association, 2005.

BARRERA-DIAS, C.; URENA-NUNES, F.; CAMPOS, E.; PALOMAR–PARDAVE, M.; ROMERO-ROMO, M., **A combined electrochemical- irradiation treatment of highly colored and polluted industrial wastewater**. Radiation physics and chemistry, v. 67, p. 657 – 663, 2003.

CANIZARES P., MARTÍNEZ, C., JIMÉNEZ, C., SÁEZ, C., RODRIGO, M. A. **Coagulation and electrocoagulation of oil-in-water emulsions.** *Journal of Hazardous Materials*. V. 151 p. 446 – 455, 2008.

CEPETRO – Centro de Pesquisas sobre Petróleo. **Teorias sobre a possível origem do petróleo.** Fonte: Apostila da PETROBRAS. Disponível em <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/origem.html>.

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.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis.** Rio de Janeiro: Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2006. 111 p. Dissertação (Mestrado).

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, X.; CHEN, G.; YUE, P. L., **Separation of pollutants from restaurant wastewater electrocoagulation,** *Separation and Purification Technology*, n.19, p. 65-76, 2000.

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

CHEN, X.; SHEN, Z.; ZHU, X.; FAN, Y.; WANG, W., **Advanced treatment of textile wastewater for reuse using electrochemical oxidation and membrane filtration.** *Water SA*, n. 31, v. 1, 2005.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução n° 357**, 17 de março de 2005. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 18 de março de 2005.

CONAMA. Conselho nacional do meio ambiente. **Resolução n° 393**, 8 de agosto de 2007. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, 9 de agosto de 2007.

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.

CURTICE, R. J.; DALRYMPLE, E. D. **Just the cost of doing business? More money is spent on processing water than all other major oilfield services combined**. Outubro, 2004. Disponível em: <[http://findarticles.com/p/mi\\_m3159/is\\_10\\_225/ai\\_n27800666](http://findarticles.com/p/mi_m3159/is_10_225/ai_n27800666)>

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H.; KASIRI, M. **Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections**. *Journal of Hazardous Materials*, B112, 55, 2004

DONINI, J.C., SZYNKARCZUK, J. K.; HASSAN, J. T .A.; KAR, K.L. **Operating cost of electrocoagulation**. *The Canadian J. Chem. Eng.*, v.72, p.1007–1012, 1994.

DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. **Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters**. *Separation and Purification Technology*. v. 61, p. 301–310, 2008.

DRONDINA, R. V.; DRAKO, I. V. **Electrochemical technology of fluorine removal from underground and wastewaters.** *Journal of Hazardous Materials.* v. 37, p. 91-100, 1994.

EL-NAAS, M. H.; AL-ZUHAIR, S.; AL-LOBANEY, A.; MAKLOUF S. **Assessment of electrocoagulation for the treatment of petroleum refinery wastewater.** *Journal of Environmental Management,* v. 91, p. 180-185, 2009.

BRASIL, N. I. et al. **Processamento de Petróleo e Gás.** 1. ed. Ed. LTC, 2011. 288 p.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas.

FRINHANI, R. Q.; SAD, C. M. S.; MANTOVANI, G. L.; FILGUEIRAS, P. R.; MORIGAKI, M. K.; CASTRO, E. V. R. **Estudo da Correlação do Teor de Sal e BSW em Petróleos do Estado do Espírito Santo.** Trabalho apresentado na 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, 2007. Disponível em: <<http://sec.s bq.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0115-1.pdf>>. Acesso em: 14 jun. 2013

FORNARI, M. M. T. **Aplicação da técnica de eletro- floculação no tratamento de efluentes de curtume.** 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Toledo.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu**

**comportamento dispersivo no mar.** Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GALVÃO, E. R. P. **Injeção de vapor e solvente como um método de recuperação avançada em reservatórios de óleo pesado.** 2008. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa em Ciência e Engenharia de Petróleo, UFRN, Natal.

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

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.

HARRIS, DANIEL C. **Análise Química Quantitativa.** 6 ed. Editora LTC. Cap 14 e 15, Rio de Janeiro. 2005.

HUNT, J.M. **Petroleum geochemistry and geology.** Ed. W.H. Freeman and Company. 2nd. ed., New York, 743p., 1995.

INAN, H.; DIMOGLO, A.; SIMSEK, H.; KARPUZEU, M., **Olive oil mil wastewater treatment by means of electrocoagulation.** *Separation and Purification Technology*, n. 36, p. 23-31, 2004.

KARHU, M.; KUOKKANEN, V.; KUOKKANEN, T.; RAMO, J. **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.

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

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. **Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation**. *Desalination*, v. 190, p. 201-211, 2006.

KOPARAL, A. S.; YILDIZ, Y. S.; KESKINLER, B.; DEMIRCIOGLU, N. **Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation**. *Separation and Purification Technology*, v. 59, p. 175 –182, 2008.

LIMA, L. M. O. **Tratamento de efluentes oleosos através de um processo de separação em bolhas sem espuma**. 60 p., Qualificação e Projeto (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 2004.

MATTESON, M. J.; DOBSON, R. L.; GLEN JR., R. W.; KUKUNOOR, N. S.; WAITS III, W. H.; CLAYFIELD, E. J., **Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles**. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 104, p. 101-109, 1995.

MCROBERTS, M. **Arduíno Básico**. 1. ed. Ed. NOVATEC, 2011. 456 p.

MENDONÇA, M. C. M. **Caracterização e Tratabilidade de Resíduos Líquidos Gerados em Terminais de Armazenamento de Álcool e Derivados de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Brasil, 2004.

MOLLAH, M.Y.A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L., **Electrocoagulation (EC): science and applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 84, p. 29-41, 2001.

MOLLAH, M. Y. A.; MORKOVSKY, P., GOMES, J. A. G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D. L. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** *Journal of Hazardous Materials*, v. B114, p. 199-210, 2004.

MORAES, J. E. F.; QUINA, F. H.; NASCIMENTO, C. A. O.; SILVA, D. N.; FILHO, O. C. **Treatment of Saline Wastewater Contaminated with Hydrocarbons by the Photo-Fenton Process.** *Environmental Science & Technology*, 38, p. 1183-1187, 2004.

MOSTEFA, N. M.; TIR, M. **Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions.** *Desalination*, v. 161, p. 115-121, 2004.

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

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. A. **Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation.** *Separation and Purification Technology*, v. 40, n. 1, p. 69-75, 2004.

OGP. **The international association of oil & gas producers.** Aromatics in produced water: occurrence, fate & effects, and treatment Report No. 1.20/324, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de Variáveis Operacionais e Interfaciais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.

PASCHOAL, F. M. M.; FILHO, G. T. **Aplicação da tecnologia de eletrofloculação na recuperação do corante índigo blue a partir de efluentes industriais**. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 766-772, 2005.

POON, C. P. C. **Electroflotation for groundwater decontamination**. *Journal of Hazardous Materials*, v. 550, p. 159-170, 1997.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de Reatores Eletroquímicos para Remoção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , 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.

ROSA, J. J. **Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas – Processo FF**. XIX Prêmio Jovem Cientista, 2003.

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

SANFAN, W.; QINLAI, W., **Experimental studies on pretreatment process of brackish water using electrocoagulation ( EC) method**. *Desalination*, v.66, p. 353-364, 1987.

SANTOS, M. R. G.; GOULART, M. O. F.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. **The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater**. *Chemosphere*, n. 64, p. 393-399, 2006.

SANTOS, A. C.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. **Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 4., 2007, Campinas.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Butterworths, London, 1975.

SHEN, F.; CHEN, X.; GAO, P.; CHEN, G. **Electrochemical removal of fluoride ions from industrial wastewater**. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 987-993, 2003.

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, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador.

TAUCHERT, T. A. **Desenvolvimento de um sistema de eletrocoagulação aplicado ao tratamento de efluentes de curtume**. 2012. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Curso de Engenharia Industrial Mecânica, Universidade Feevale, Novo Hamburgo.

TETERICZ, A. M. **Tratamento de efluente do herbicida Atrazina pelo processo de eletrofloculação**. 2011, 65 f. Projeto de trabalho final de graduação - Faculdade Dinâmica de Cataratas, Foz do Iguaçu.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, p. 271, 2001.

VEIL, J.A., PUDER, M.G., ELCOCK,D., REDWEIK Jr., R.J., 2004. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane**. Report prepared by Argonne National Laboratory for U.S. Department of Energy. National Energy Technology Laboratory, January 2004, 87 p.

VIK, E. A.; CARLSON, D. A.; EIKUM, A. S.; GJESSING, E. T. **Electrocoagulation of potable water**, *Water Research* 18, 1355-1360, 1984.

WIENDL, W. G., **Processos eletrolíticos no tratamento de esgotos sanitários**. Rio de Janeiro, Editora ABES, 1ª Ed., p. 368, 1998.

XU, X; ZHU, X. **Treatment of refractory oily wastewater by electro-coagulation process**, *Chemosphere*, v. 56, p. 889 – 894, 2004.

YAVUZ, Y.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. **Treatment of petroleum refinery wastewater by electrochemical methods**. *Desalination*, v. 258, p. 201-205, 2010.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**. Boletim Técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 21-25, jan./mar. 2002.

**APÊNDICE A: Dados Referentes à DQO**Tabela A.1 - Absorbância para cada DQO (mg O<sub>2</sub>/L)

<b>Concentração de DQO (mg O<sub>2</sub>/L)</b>	<b>Volume da solução estoque em 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada (mL)</b>	<b>Absorbância</b>
0 (BRANCO)	0	0,000
100	1	0,004
200	2	0,008
300	3	0,012
400	4	0,014
500	5	0,018
600	6	0,021
700	7	0,026
800	8	0,030
900	9	0,033
1000	10	0,039
1100	11	0,043
1200	12	0,046
1300	13	0,050
1400	14	0,053
1500	15	0,057
1600	16	0,060
1700	17	0,064
1800	18	0,067
1900	19	0,073
2000	20	0,077

Tabela A.2 - Absorbância do eletrodo A em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Absorbância</b>
0	0,0435
5	0,0365
10	0,0330
15	0,0290
20	0,0280
25	0,0280
30	0,0255
40	0,0480
50	0,0530
60	0,0620
75	0,0620
90	0,0700

Tabela A.3 – Percentual de remoção de DQO do eletrodo A em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
5	16,09
10	24,14
15	33,33
20	35,63
25	35,63
30	41,38

Tabela A.4 Absorbância do eletrodo B em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Absorbância</b>
0	0,0370
3	0,0340
6	0,0305
9	0,0270
12	0,0260
15	0,0240
20	0,0255
30	0,0190
45	0,0540
60	0,0650
75	0,0680
90	0,0660

Tabela A.5 - Remoção de DQO do eletrodo B em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
3	8,11
6	17,57
9	27,03
12	29,73
15	35,13
20	31,08
30	48,65

Tabela A.6 - Absorbância do eletrodo C em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Absorbância</b>
0	0,0437
2	0,0380
4	0,0320
6	0,0287
8	0,0250
10	0,0200
15	0,0083
20	0,0070
30	0,0035
45	0,0160
60	0,0210
90	0,0370

Tabela A.7 - Remoção de DQO do eletrodo C em relação ao tempo de eletrólise

<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Remoção de DQO (%)</b>
2	12,98
4	26,72
6	34,35
8	42,75
10	54,20
15	80,92
20	83,97
30	90,79

## APÊNDICE B: Dados Referentes ao TOG

Tabela B.1 - Absorbância para cada Concentração de TOG (mg/L óleo)

Concentração de TOG (mg/L óleo)	Absorbância
0,037	4
0,098	12
0,153	20
0,308	40
0,623	80
0,802	100
1,064	135
1,2	150

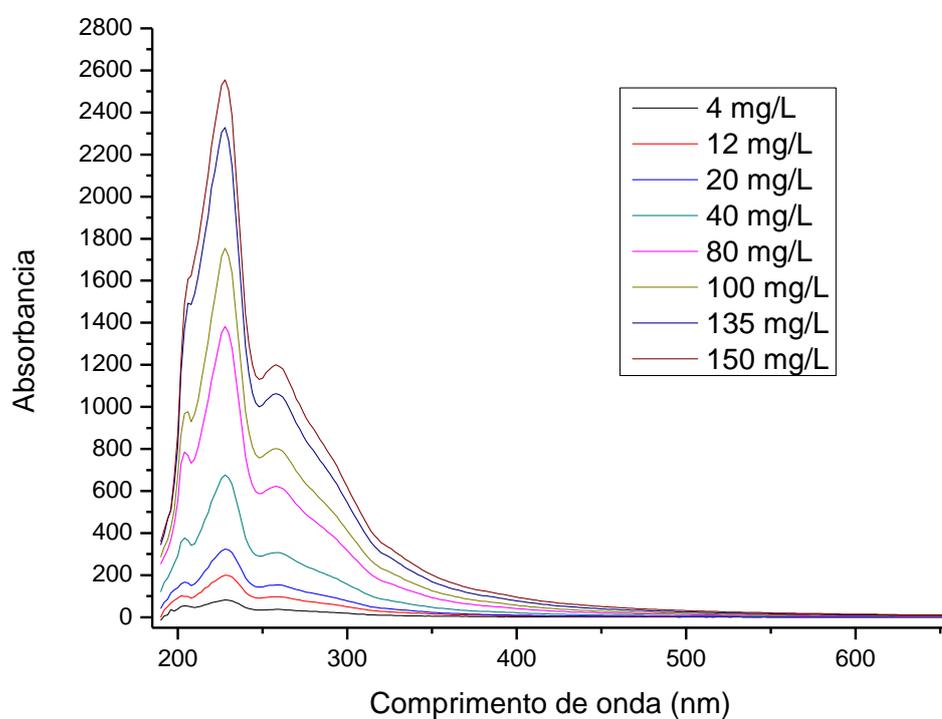


Figura B.1 – Varredura de comprimento de onda na faixa de 190 nm a 950 nm.

Tabela B.2 – Dados experimentais obtidos no espectrofotômetro para o TOG

(continua)

<b>Experimento</b>	<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Absorbância</b>	<b>TOG (mg/L)</b>
<b>1</b>	0	0,8465	106,7487
	5	0,2411	30,4054
	10	0,1981	24,9837
	20	0,1348	16,9977
	30	0,1179	14,8730
<b>2</b>	0	1,0911	137,5937
	5	0,1714	21,6135
	10	0,0395	4,9821
	20	0,04067	5,1286
	30	0,0331	4,1762
<b>3</b>	0	0,9738	122,7939
	5	0,1359	17,1443
	10	0,0802	10,1107
	20	0,0604	7,6197
	30	0,0401	5,0554
<b>4</b>	0	1,5966	201,3352
	5	0,1720	21,6868
	10	0,1243	15,6789
	20	0,0349	4,3960
	30	0,0314	3,9564
<b>5</b>	0	1,1881	149,8291
	5	0,8204	103,4517
	10	0,5938	74,8779
	20	0,1801	22,7125
	30	0,0209	2,6376
<b>6</b>	0	1,4717	185,5830
	5	0,1371	17,2908
	10	0,0471	5,9345
	20	0,0349	4,3960
	30	0,0256	3,2237

Tabela B.2 – Dados experimentais obtidos no espectrofotômetro para o TOG  
(conclusão)

<b>Experimento</b>	<b>Tempo de eletrólise (min)</b>	<b>Absorbância</b>	<b>TOG (mg/L)</b>
<b>7</b>	0	1,6913	213,2775
	5	0,1330	16,7779
	10	0,0802	10,1107
	20	0,0418	5,2752
	30	0,0383	4,8356
<b>8</b>	0	1,4885	187,7077
	5	0,1604	20,2214
	10	0,1429	18,0235
	20	0,1267	15,9720
	30	0,0738	9,3048

## APÊNDICE C: Dados Estatísticos

Tabela C.1 – Matriz de planejamento experimental fatorial ( $2^3$ )

Ensaio	Fatores		
	[NaCl]	pH	Distância
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

Tabela C.2 - Matriz de Planejamento Experimental completo ( $2^3$ ) para Condutividade elétrica

Experimento	[NaCl] (g/L)	pH inicial	Distância (cm)	Condutividade elétrica ( $\mu\text{S/cm}$ )
1	10	4	0,5	1348
2	14	4	0,5	1834
3	10	8	0,5	1365
4	14	8	0,5	1870
5	10	4	1,0	1363
6	14	4	1,0	1909
7	10	8	1,0	1390
8	14	8	1,0	1936

Tabela C.3 - Análise de variância dos fatores para Condutividade elétrica

<b>Fator</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>Nível de significância</b>
[NaCl]	542361,1	1588,755	<0,0001
pH	1431,1	4,192	0,1100
Distância entre eletrodos	4095,1	11,996	0,0257

$R^2 = 99,75$

Tabela C.4 - Matriz de Planejamento Experimental completo ( $2^3$ ) para Concentração de Sólidos Totais

<b>Experimento</b>	<b>[NaCl] (g/L)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Distância (cm)</b>	<b>Sólidos Totais (mg/L)</b>
1	10	4	0,5	10,9851
2	14	4	0,5	14,7317
3	10	8	0,5	9,9850
4	14	8	0,5	14,6200
5	10	4	1,0	9,6967
6	14	4	1,0	14,3925
7	10	8	1,0	9,3000
8	14	8	1,0	14,2575

Tabela C.5 - Análise de variância dos fatores para Concentração de Sólidos Totais

<b>Fator</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>Nível de significância</b>
[NaCl]	40,6571	354,54	<0,0001
pH	0,3376	2,94	0,1613
Distância entre eletrodos	0,8945	7,80	0,0492

$R^2 = 98,92$

Tabela C.6 - Matriz de Planejamento Experimental completo ( $2^3$ ) para Coeficiente  $k_{DQO}$ 

<b>Experimento</b>	<b>[NaCl] (g/L)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Distância (cm)</b>	<b><math>k_{DQO}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
1	10	4	0,5	0,0321
2	14	4	0,5	0,0711
3	10	8	0,5	0,0725
4	14	8	0,5	0,0865
5	10	4	1,0	0,0919
6	14	4	1,0	0,0919
7	10	8	1,0	0,0904
8	14	8	1,0	0,0980

Tabela C.7 - Análise de variância dos fatores para Coeficiente  $k_{DQO}$ 

<b>Fator</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>Nível de significância</b>
[NaCl]	0,000459	2,428277	0,1942
pH	0,000457	2,414998	0,1951
Distância entre eletrodos	0,001511	7,983450	0,0476

$R^2 = 76,23$

Tabela C.8 - Matriz de Planejamento Experimental completo ( $2^3$ ) para Coeficiente  $k_{TOG}$ 

<b>Experimento</b>	<b>[NaCl] (g/L)</b>	<b>pH inicial</b>	<b>Distância (cm)</b>	<b><math>k_{TOG}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</b>
1	10	4	0,5	0,1831
2	14	4	0,5	0,3652
3	10	8	0,5	0,3677
4	14	8	0,5	0,4183
5	10	4	1,0	0,4500
6	14	4	1,0	0,4652
7	10	8	1,0	0,4916
8	14	8	1,0	0,4093

Tabela C.9 - Análise de variância dos fatores para Coeficiente  $k_{TOG}$ 

<b>Fator</b>	<b>Quadrado Médio</b>	<b>Teste F</b>	<b>Nível de significância</b>
[NaCl] (A)	0,003433	23,8007	0,1287
Ph (B)	0,006242	43,2796	0,0960
Distância entre eletrodos (C)	0,029018	201,1924	0,0448
AB	0,006551	45,4195	0,0938
AC	0,011227	77,8434	0,0718
BC	0,007947	55,0981	0,0852

 $R^2 = 99,78$

**APÊNDICE D: Equação para o Cálculo de  $k_{DQO}$  e  $k_{TOG}$** 

No processo de eletrofloculação, a DQO ou o TOG são proporcionais à concentração de poluentes orgânicos e de óleos e graxas, respectivamente. Considerando que a velocidade de desaparecimento da espécie (DQO ou TOG) é a mesma em todos os pontos e é uma função linear da concentração, a cinética de DQO ou TOG em um sistema em batelada pode ser escrita como (YAVUZ et al., 2010):

$$-\frac{d}{dt}[C] = k[C] \quad (D.1)$$

Reorganizando e integrando a Equação (D.1) tem-se

$$\ln \frac{[C_t]}{[C_0]} = -k * t \quad (D.2)$$

Em que:  $C_0$  é a concentração de DQO inicial ou de TOG em mg/L,  $C_t$  é a concentração de DQO ou TOG em mg/L no tempo de eletrólise  $t$  e  $k$  é a constante de velocidade. Plotando-se  $\ln[C_t/C_0]$  sobre o eixo *y* versus  $t$  no eixo *x* resultará em um linha reta com a inclinação (coeficiente angular)  $k$ . Evidenciando assim o comportamento de primeira ordem para todo processo.