

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA POR
ELETROFLOTAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO

Gustavo dos Santos Cunha

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra
Iranildes Daniel dos Santos

Rio de Janeiro
Março de 2014

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA POR
ELETROFLOTAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO.

Gustavo dos Santos Cunha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, D. Sc.

Prof. Júlio Carlos Afonso, D. Sc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, D. Sc.

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2014

Cunha, Gustavo dos Santos

Tratamento de efluentes da indústria petrolífera por eletroflotação/eletro-oxidação/ Gustavo dos Santos Cunha – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XII, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 77-87.

1. Flotação 2. Eletroquímica. 3. Compostos orgânicos. I. Dutra, Achilles Junqueira Bourdot *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

*Dedico este trabalho ao meu avô,
Luíz Felinto. Saudades sempre!*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ter me ajudado até aqui.

Aos meus pais, Paulo e Sueli, e ao meu irmão, Lucas, por me darem força nos momentos difíceis e por serem a minha base.

Aos meus familiares e amigos que sempre torceram por mim.

Aos meus padrinhos, Bárbara e Noé, que acreditam no que eu faço.

Ao meu orientador, Achilles Dutra, pelo suporte e pelas tão valiosas dicas.

À minha co-orientadora, Iranildes Daniel, pela paciência e pelos ensinamentos cruciais a este trabalho.

Aos meus amigos de laboratório – Samantha, Everton, Paula, Pedro e Yuri, pelos bons momentos durante os trabalhos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA POR
ELETROFLOTAÇÃO/ELETRO-OXIDAÇÃO.

Gustavo dos Santos Cunha

Março/2014

Orientadores: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho foi estudada a remoção de Demanda Química de Oxigênio (DQO) de efluente gerado durante o armazenamento de petróleo, simultaneamente por eletroflotação e eletro-oxidação. Os ensaios foram realizados em coluna de acrílico com 35,7 cm de altura e 5,7 cm de diâmetro e com eletrodos dispostos horizontalmente. Utilizou-se, como catodo, aço inox, e, como anodo, titânio revestido com óxido de rutênio. As diferenças de potencial aplicadas variaram entre 2,5 e 5,5 V. Os tempos de operação foram 10, 20, 30, 40 e 50 min e a faixa de pH estudada foi entre 4,5 e 8,5. Após 50 min de processo sob 5,5 V os resultados apontaram uma remoção de DQO de 84 e de 93 % em pH 7 e em pH 4,5, respectivamente. Foi possível quantificar a contribuição da remoção de matéria orgânica por eletroflotação e por eletro-oxidação separadamente. Descobriu-se que a maior parte da DQO foi removida por eletroflotação. Além disso, os modelos de flotação de Garcia-Zuñiga e de Klimpel foram utilizados no ajuste cinético da fração de DQO removida por eletroflotação e por eletroflotação/eletro-oxidação. O modelo de Garcia-Zuñiga apresentou melhor desempenho, com coeficientes de correlação mais próximos de 1 do que os obtidos pelo modelo de Klimpel. As constantes cinéticas das reações de eletro-oxidação foram calculadas a partir do modelo de primeira-ordem. Este modelo mostrou-se adequado, apresentando coeficientes de correlação superiores a 0,967.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.)

TREATMENT OF OIL INDUSTRY WASTEWATER BY
ELECTROFLOTATION/ELECTROOXIDATION.

Gustavo dos Santos Cunha

March/2014

Advisors: Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Iranildes Daniel dos Santos

Department: Metallurgy and Materials Engineering

In this work the removal of Chemical Oxygen Demand (COD) of oil storage wastewater simultaneously treated by electroflotation and electrooxidation was studied. The tests were performed in an acrylic column of 35.7 in height and 5.7 in diameter, with electrodes arranged horizontally. A stainless steel mesh was the cathode, while as anode, a RuO₂ coated titanium grid was used. The applied voltages varied between 2.5 and 5.5 V. Operating times were 10, 20, 30, 40 and 50 min and the pH range studied was between 4.5 and 8.5. After 50 minutes and under 5.5 V, the results shown a COD removal of 84 and 93 % at pH 7 and at pH 4.5, respectively. It was possible to quantify the contribution of organic matter removal by electroflotation and by electrooxidation separately. It was found that most of the COD was removed by electroflotation. Moreover, Garcia-Zuñiga and Klimpel's models were used in kinetic adjustment of the fraction of COD removed by electroflotation and by electroflotation/electrooxidation. The Garcia Zuñiga's model performed better, with correlation coefficients closer to 1 than those obtained by Klimpel's model. Kinetic constants of the electrooxidation reactions were calculated using the first-order model. This model was adequate, with correlation coefficients greater than 0.967.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS | 3 |
| 2.1.Objetivos gerais | 3 |
| 2.2.Objetivos específicos | 3 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1.Efluentes Salinos | 4 |
| 3.2.Petróleo | 7 |
| 3.2.1.Produção/geração de petróleo e geração de efluentes | 8 |
| 3.2.2.Refino de petróleo e geração de efluentes | 11 |
| 3.2.3.Transportes de petróleo e geração de efluentes..... | 15 |
| 3.2.4.Armazenamento de petróleo e geração de efluentes | 16 |
| 3.2.5.Tratamento de efluentes da indústria de petróleo..... | 19 |
| 3.2.6.Tecnologias avançadas no tratamento de efluentes de petróleo | 21 |
| 3.2.6.1.Tratamento biológico..... | 21 |
| 3.2.6.2.Processos oxidativos avançados | 21 |
| 3.2.6.3.Membranas | 22 |
| 3.2.6.4.Tratamento eletroquímico..... | 23 |
| 3.3.Terminal Almirante Barroso (TEBAR)..... | 24 |
| 3.4.Legislação CONAMA para o descarte de efluentes de petróleo | 25 |
| 3.5.Eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes | 26 |
| 3.5.1.Eletrocoagulação | 27 |
| 3.5.2.Eletro-oxidação..... | 29 |
| 3.5.3.Eletroflotação..... | 33 |
| 3.5.4.Fatores que influenciam na eficiência dos processos eletroquímicos .. | 35 |
| 3.5.4.1. Influência do tempo | 35 |
| 3.5.4.2. Influência da tensão | 38 |
| 3.5.4.3. Influência do pH | 39 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | 41 |
| 4.1.Caracterização do efluente..... | 41 |
| 4.2.Análise de DQO | 41 |
| 4.2.1.Solução digestora..... | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 4.2.2.Solução catalisadora..... | 41 |
| 4.2.3.Procedimentos para a medida..... | 41 |
| 4.3.Medida de concentração de cloreto | 42 |
| 4.4.Ensaio de eletroflotação/eletro-oxidação | 42 |
| 4.5.Eficiência de remoção | 45 |
| 4.6.Eficiência de corrente e consumo energético | 45 |
| 4.7.Separação flotação x eletro-oxidação | 45 |
| 4.8.Cinética da reação de oxidação | 46 |
| 4.9.Cinética da flotação | 47 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 49 |
| 5.1.Caracterização do efluente..... | 49 |
| 5.2.Fatores que influenciam a eletroflotação/eletro-oxidação..... | 49 |
| 5.2.1.Efeito do pH | 50 |
| 5.2.2.Efeito da tensão | 53 |
| 5.2.3.Efeito do tempo | 54 |
| 5.2.4.Efeito do diâmetro da coluna..... | 57 |
| 5.3.Eficiência de Corrente e Consumo Energético..... | 59 |
| 5.4.Contribuição da eletroflotação e da eletro-oxidação | 61 |
| 5.5.Modelagem cinética da flotação | 66 |
| 5.6.Modelagem cinética do processo de eletroflotação/eletro-oxidação..... | 70 |
| 5.7.Cinética da oxidação..... | 74 |
| 6. CONCLUSÕES..... | 76 |
| 7. REFERÊNCIAS | 77 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. - Remoção eletroquímica de DQO em função da salinidade a 2,5 A de corrente e pH 3. | 6 |
| Figura 2. Complexo da cadeia produtiva do refino de petróleo. | 11 |
| Figura 3. Dutos para escoamento de petróleo cru. | 15 |
| Figura 4. Tanque de Armazenamento de Petróleo | 17 |
| Figura 5. Mecanismos de eletro-oxidação de compostos orgânicos | 24 |
| Figura 6. Vista aérea do Terminal Marítimo Almirante Barroso | 25 |
| Figura 7. Influência do tempo de eletroflotação na remoção de óleo de efluente gerado na extração de petróleo. | 36 |
| Figura 8. Influência do tempo de eletro-oxidação na remoção de corantes de efluente da indústria têxtil, utilizando diferentes materiais de eletrodo. | 37 |
| Figura 9. Influência da tensão na remoção de óleo de efluente de petróleo. | 38 |
| Figura 10. Influência do pH na remoção de DQO de efluente da indústria têxtil. | 40 |
| Figura 11. Esquema da célula de eletroflotação. | 42 |
| Figura 12. Célula de eletroflotação/eletro-oxidação com efluente gerado no armazenamento de petróleo antes da aplicação de uma diferença de potencial. | 43 |
| Figura 13. Célula de eletroflotação/eletro-oxidação com efluente gerado no armazenamento de petróleo e derivados após 30 min e sob 4,5 V. | 43 |
| Figura 14. Espuma e borra geradas no processo de eletroflotação/eletro-oxidação após 30 min e sob 4,5 V. | 44 |
| Figura 15. Influência do pH na remoção de DQO de efluente da indústria de petróleo após 10 minutos de eletroflotação a 3,5 V. | 50 |
| Figura 16. Influência do pH na remoção de DQO de efluente da indústria de petróleo após 50 minutos de eletroflotação a 5,5 V | 50 |
| Figura 17. Efeito do pH na distribuição do ácido hipocloroso e íon hipoclorito em água. | 52 |
| Figura 18. Efeito da tensão elétrica na remoção de DQO após 30 minutos de eletroflotação/eletro-oxidação. | 53 |
| Figura 19. Efeito da tensão elétrica na remoção de DQO após 50 minutos de eletroflotação/eletro-oxidação. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 20. Variação do pH ao longo do tempo em experimentos de eletroflotação com aplicações de diferenças de potencial de 4,5 e 5,5 V. | 55 |
| Figura 21. Variação da remoção de DQO com o tempo de eletroflotação/eletro-oxidação aplicando-se 2,5 V no sistema..... | 56 |
| Figura 22. Variação da remoção de DQO com o tempo de eletroflotação/eletro-oxidação aplicando-se 4,5 V no sistema..... | 56 |
| Figura 23. Remoção de DQO em colunas com eletrodos de 25,5 cm ² e de 78,5 cm ² após 10, 20, 30 e 40 minutos de tratamento e aplicando-se 3,5 V..... | 57 |
| Figura 24. Remoção de DQO em colunas com eletrodos de 25,5 cm ² e de 78,5 cm ² após 10, 20, 30 e 40 minutos de tratamento e aplicando-se 4,5 V..... | 58 |
| Figura 25. Eficiência de corrente no processo de eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5, 4,5 e 5,5 V | 59 |
| Figura 26. Consumo Energético no processo de eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5, 4,5 e 5,5 V | 59 |
| Figura 27. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio a 3,5 V | 61 |
| Figura 28. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio a 4,5 V | 62 |
| Figura 29. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio a 5,5 V | 62 |
| Figura 30. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 3,5 V | 63 |
| Figura 31. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 4,5 V. | 63 |
| Figura 32. Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 5,5 V. | 64 |
| Figura 33. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 3,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 66 |

| | |
|---|----|
| Figura 34. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 4,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 67 |
| Figura 35. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 5,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 67 |
| Figura 36. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 3,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 68 |
| Figura 37. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 4,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 68 |
| Figura 38. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação a 5,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 69 |
| Figura 39. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 71 |
| Figura 40. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 4,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 71 |
| Figura 41. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 5,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga | 72 |
| Figura 42. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 72 |
| Figura 43. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 4,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 73 |
| Figura 44. Ajuste cinético dos dados de DQO removidos por eletroflotação/eletro-oxidação a 5,5 V, utilizando o modelo de Klimpel | 83 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela I. Composição média dos efluentes de refinaria de petróleo..... | 14 |
| Tabela II. Resíduos gerados no armazenamento de petróleo e derivados..... | 18 |
| Tabela III. Processos de remoção de óleo em águas residuais de petróleo..... | 20 |
| Tabela IV. Principais tecnologias de membrana e suas características..... | 23 |
| Tabela V. Caracterização do efluente | 49 |
| Tabela VI. Eficiência de Corrente na remoção de DQO em diferentes tensões ao longo do tempo | 60 |
| Tabela VII. Consumo Energético na remoção de DQO em diferentes tensões ao longo do tempo | 61 |
| Tabela VIII. Parâmetros do ajuste cinético da eletroflotação ao modelo de Garcia-Zuñiga..... | 69 |
| Tabela IX. Parâmetros do ajuste cinético da eletroflotação ao modelo de Klimpel | 69 |
| Tabela X. Parâmetros do ajuste cinético da eletroflotação/eletro-oxidação ao modelo de Garcia-Zuñiga..... | 74 |
| Tabela XI. Parâmetros do ajuste cinético da eletroflotação/eletro-oxidação ao modelo de Klimpel | 74 |
| Tabela XII. Dados cinéticos da remoção de DQO apenas por eletro-oxidação em diferentes tensões | 74 |

1. INTRODUÇÃO

O início da industrialização, em meados do século XVIII, trouxe à humanidade não só o conforto, proporcionado com a obtenção de bens e pela rapidez nos processos de produção, mas também diversas consequências geradas pela poluição ambiental.

Os problemas de poluição ambiental vem se agravando cada vez mais e têm despertado a atenção do mundo. Apesar das iniciativas globais de evitar desastres de contaminação dos ecossistemas, esses eventos continuam acontecendo, pois a maior parte dos processos industriais são tecnologias muito antigas e poluentes e não há expectativa em se reduzir o consumo e consequentemente, a produção. Por muitos anos, substâncias nocivas líquidas, sólidas e gasosas foram lançadas pelo homem ao meio ambiente de forma descontrolada (Quinetti, 2005).

Diante deste contexto, na área de pesquisa e desenvolvimento se realizam esforços cada vez maiores para o desenvolvimento de processos que reduzam a geração de resíduos ou que diminuam a sua toxicidade, visando o descarte de forma segura e seu reúso em processos industriais.

A atividade industrial sempre esteve muito relacionada ao consumo de energia. Durante muitos anos, utilizavam-se óleos de origem animal e carvão para o suprimento das necessidades. Com a Segunda Revolução Industrial, o surgimento dos automóveis e o crescimento econômico no século XX, a demanda por energia aumentou devido a produção crescente em consequência do aumento da população e de novos processos. A partir de então, o petróleo se estabeleceu como a fonte de energia mais importante do mundo. A sociedade passou a ser dependente, também, de seus derivados, como combustíveis, plástico, asfalto, resinas, entre outros (Millani *et al.*, 2009).

Os processos de produção de petróleo – extração, transporte e refino – geram águas residuárias como efluentes, com uma gama considerável de poluentes orgânicos e inorgânicos, como fenóis, sulfetos, amônia, cianetos, metais tóxicos e hidrocarbonetos. O tratamento desses efluentes é extremamente necessário, já que não podem ser descarregados diretamente no meio ambiente pelas variadas concentrações de contaminantes (Santaella *et al.*, 2009).

STEPNOWSKI *et al.*, 2002 afirma que para o tratamento da água produzida de petróleo são utilizados mecanismos primários, que utiliza operações físicas para tratar efluente, e por mecanismos secundários, que utiliza microrganismo.

Algumas tecnologias foram testadas no tratamento de água produzida. LOHNE 1994 estudou a separação por hidrociclones para a remoção de partículas. CAMPOS et al. 2002 efetuou a microfiltração. CHERYAN e RAJAGOPALAN 1998 estudaram a ultrafiltração por membranas poliméricas. DALLBAUMAN E SIRVEDHIN 2005 estudaram a eletrodialise e TELLEZ et al. 2002 estudou o tratamtno biológico.

A tecnologia eletroquímica vem sendo bastante utilizada como uma forma de tratamento de efluentes, por sua elevada eficiência e por ser mais compacta. Todavia, em termos de custo é menos favorecida, embora sejam indispensáveis a resíduos com poluentes refratários (Chen, 2004)

A escolha da tecnologia adequada para o tratamento da água produzida dependerá do custo, da composição química do efluente, da qualidade da água que se pretende obter e da legislação local.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo estudar a eletroflotação e a eletro-oxidação como alternativas ao tratamento de efluentes drenados dos tanques de armazenamento de petróleo durante períodos de manutenção do terminal marítimo Almirante Barroso da TRANSPETRO/PETROBRÁS, visando remover material particulado e oxidar as substâncias orgânicas.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterização do efluente;
- Análise dos fatores que influenciam o processo de remoção de DQO por eletroflotação e por eletro-oxidação simultaneamente;
- Cálculo e análise da eficiência de corrente e consumo energético no processo simultâneo de eletroflotação e eletro-oxidação;
- Quantificação da contribuição da eletroflotação e da eletro-oxidação na remoção de DQO isoladamente;
- Ajuste de dados cinéticos a modelos de flotação e de cinética química.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Efluentes Salinos

Os efluentes salinos apresentam uma grande quantidade de sais inorgânicos solúveis e compostos orgânicos. Correspondem a cerca de 5 % de toda a produção mundial de efluentes (Lefebvre *et al.*, 2007).

Efluentes de alta salinidade são produzidos diariamente por uma grande variedade de indústrias. Dentre as principais, podemos citar as agro-alimentícias, as de produção de couro e as de petróleo (Zhao *et al.*, 2011).

Nas indústrias alimentícias, o sal possui grande aplicabilidade, sendo a mais importante a sua utilização na conservação de alimentos. O sal reduz a atividade de água, que é um parâmetro associado ao teor de água livre no alimento, cujo aumento impede o desenvolvimento de microrganismos. A utilização de salmouras nos processos de conservação, como o enlatamento, gera um volume grande de efluentes, altamente prejudicial ao meio ambiente (Lozach, 2001).

Nos curtumes, os processos de transformação de pele bruta em produtos acabados de couro são longos e, muitas das etapas de produção exigem a adição de sal, produzindo enormes quantidades de efluentes (Lefebvre & Moletta, 2006).

Quanto ao petróleo, sabe-se que, além da vasta mistura de compostos orgânicos em sua composição, apresenta grande salinidade. O sal está associado ao acúmulo de água do mar nas formações rochosas que formam o petróleo cru. Nas refinarias de petróleo, os processos de dessalgamento geram efluentes em quantidade suficiente para alterar o equilíbrio ambiental (Zhao, *et al.*, 2011). Após o refino, as concentrações de sal do produto de petróleo não chegam a zero. Logo, os efluentes gerados durante o transporte e armazenamento de petróleo também possuem considerável salinidade.

Legislações ambientais em diversas partes do mundo tem se tornado mais restritivas quanto ao lançamento de efluentes de alta salinidade do meio ambiente. Estes efluentes, além do sal, possuem concentrações elevadas de compostos orgânicos tóxicos e seu lançamento sem um tratamento prévio pode afetar severamente a vida aquática e os solos (Lefebvre & Moletta, 2006).

Os solos afetados pelo contato com um efluente salino caracterizam-se por um desfavorecimento de suas propriedades. Passam a ter baixa permeabilidade, difícil manejo, baixa fertilidade e estabilidade de agregados. O aumento da salinidade dos rios

e mares é extremamente prejudicial à vida aquática. O aumento da salinidade da água provoca diminuição de oxigênio dissolvido, indispensável à grande parte de seres marinhos. As altas concentrações de sal também contribuem para a desidratação osmótica dos organismos (Medeiros *et al.*, 2012).

O tratamento de efluentes de alta salinidade tem sido um grande desafio. As tradicionais tecnologias por via biológica não tem gerado bons resultados na remoção de matéria orgânica. A alta concentração de sal causa um desequilíbrio na parede celular, resultando em plasmólise por perda de água por osmose, reduzindo a eficiência da ação dos microrganismos. Além disso, a elevada concentração de sal inibe o crescimento microbiano (Lin *et al.*, 1998).

Como os efluentes salinos apresentam baixa degradação pelo tratamento biológico, técnicas físico-químicas são frequentemente utilizadas para a remoção de compostos orgânicos e de sal. As principais delas foram relatadas por Lefebvre & Moletta (2006) e seguem abaixo:

Tecnologia térmica – utiliza-se da energia solar para reduzir o volume de efluentes, gerando um concentrado de sais e matéria orgânica. É uma técnica de baixo custo. Os sólidos obtidos ao final não podem ser reutilizados, devido ao elevado grau de impurezas. A principal desvantagem é a formação de névoa salina.

Coagulação-Floculação – embora não seja eficiente na remoção de sais solúveis, pode ser utilizado como pré-tratamento contribuindo para a remoção de matéria em suspensão. Este processo, entretanto, apresenta baixa eficiência.

Troca iônica – são utilizados trocadores aniônicos e catiônicos. Primeiramente, o efluente passa pelo trocador catiônico, no qual íons positivos são substituídos por íons hidrogênio. O efluente, então, é conduzido posteriormente ao trocador aniônico, onde os ânions são substituídos por hidróxido. Com isso, os sais são substituídos por hidrogênio e hidroxila, formando moléculas de água.

Membranas – Essa tecnologia é mais utilizada como pré-tratamento, reduzindo os sólidos suspensos e a DQO de efluentes salinos através da transferência de moléculas sob um gradiente de pressão ou concentração. É uma tecnologia cara.

Devido ao elevado custo dos processos físico-químicos empregados, soluções alternativas tem sido estudadas a fim de adaptar o tratamento biológico a resíduos com alta concentração de sal. Um desses estudos consiste na adaptação de microrganismos, através de sua exposição a concentrações crescentes de sal. Ao longo do tempo, gera-se espécies adaptadas e eficientes no tratamento de efluentes salinos (Lefebvre & Moletta, 2006).

A presença de cátions e ânions em solução aquosa é responsável pela elevada condutividade elétrica de efluentes salinos. Essa característica viabiliza a utilização de métodos eletroquímicos no tratamento de efluentes com alto percentual de sais. A condutividade é extremamente dependente da salinidade do efluente. Quanto maior a salinidade, maior será a condutividade (Bergmann & Koparal, 2005).

Nos processos eletroquímicos com efluentes de alta salinidade, o íon cloreto presente na solução é oxidado no anodo a cloro. Mais tarde, o cloro é convertido à ácido hipocloroso e posteriormente a íon hipoclorito. O ácido hipocloroso é um oxidante forte e participa da oxidação indireta de compostos orgânicos.

Quanto maior a salinidade, maior será a participação de agentes oxidantes na oxidação indireta de compostos orgânicos. Lin *et al.* (1998) estudaram a remoção da DQO de um efluente sintético composto por fenol e NaCl em célula eletrolítica com anodo e catodo de ferro fundido. Eles comprovaram experimentalmente que aumentando-se a salinidade, a remoção de DQO aumenta, conforme a Figura 1.

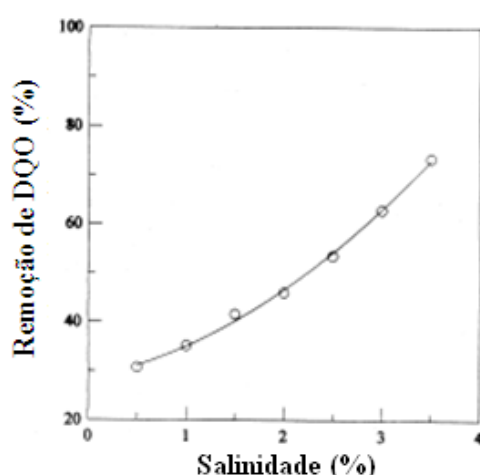


Figura 1 - Remoção de DQO de efluente sintético contendo fenol e NaCl em função da salinidade, a 2,5 A, pH 3, em célula eletroquímica com anodo e catodo de ferro fundido (Lin *et al.*, 1998).

3.2. Petróleo

O petróleo nada mais é do que uma mistura líquida de hidrocarbonetos saturados e aromáticos em temperatura e pressão ambiente. Também possui compostos sulfurados (atribuindo-lhe maior potencial corrosivo), nitrogenados, oxigenados, resinas, asfaltenos e metais (Thomas, 2001; Da Silva *et al.*, 2007).

Thomas 2001 estabelece a classificação do petróleo nas seguintes classes:

- Classe parafínica – são óleos leves e de baixa densidade com um mínimo de 75% de parafinas. O teor de asfaltenos e resinas é inferior a 10 %.
- Classe parafino-naftênica – são óleos de viscosidade e densidade moderadas com teor de parafinas entre 20 e 50 % e naftênicos em torno de 20 %. O teor de resinas e asfaltenos está em torno de 5 e 15 %.
- Classe naftênica – Ocorre através de alterações bioquímicas em óleos parafínicos, principalmente. O teor de naftênicos é superior a 70 %.
- Classe aromático-naftênica – Presente na África Ocidental, ocorre através da degradação de óleos parafínicos e parafino-naftênicos, com mais de 35 % de naftênicos.
- Classe aromática intermediária – Os óleos são pesados, possuem densidade superior a 0,85, com teor de asfaltenos entre 10 e 30 %. Há aproximadamente 50 % de hidrocarbonetos aromáticos.
- Classe aromático-asfáltica – Proveniente do processo de biodegradação, originando óleos pesados. Há mais de 35 % de asfaltenos e resinas.

O consumo de petróleo como um potencial recurso energético permitiu o desenvolvimento de tecnologias e inúmeros benefícios à sociedade moderna. Há indícios de que este recurso natural já era conhecido desde a antiguidade, devido às suas propriedades de inflamabilidade, oleosidade e por ser menos denso que a água.

Entretanto, o uso comercial do petróleo se iniciou com a utilização do querosene na iluminação pública nos Estados Unidos, ainda no século XIX, quando o Coronel Edwin Drake perfurou um poço para a produção na Pensilvânia. O fluido encontrado era de fácil destilação e de ótima qualidade (Fernandes, 2005; Thomas, 2001).

Entre 2001 e 2011, a produção mundial de petróleo aumentou em 12 %. No Brasil, o aumento ultrapassou 60 %, passando de 1,34 milhões para 2,19 milhões de barris por dia. Rio de Janeiro e Espírito Santo são os estados que detêm a maior parte da produção nacional, concentrando cerca de 74 e 15 % do total, respectivamente (ANP, 2012; da Mota *et al.*, 2013).

3.2.1. Produção/Extração de petróleo e geração de efluentes

Rochas geradoras são aquelas que sob uma determinada temperatura e pressão, geraram petróleo, sendo que para isso faz-se necessário a existência de grande quantidade de matéria orgânica acumulada sob elas. Quanto maior a quantidade de matéria orgânica, maior a capacidade da rocha geradora gerar o óleo. Essa matéria orgânica deve ser rica em compostos de carbono e hidrogênio e, por isso, deve estar isenta de oxigênio, pois devido ao seu poder oxidante, pode destruir o carbono e hidrogênio da substância de origem. O tipo de petróleo gerado depende da matéria contida na rocha geradora. Caso a matéria seja derivada de vegetais superiores, haverá a formação de gás. Se a matéria for composta por fitoplancton e zooplancton, haverá a formação de óleo (Melanni *et al.*, 2001; Thomas, 2001; Fernandes, 2005).

Logo após sua formação, o petróleo migra da rocha geradora até uma rocha porosa sob a ação de pressões do subsolo. Essas rochas reservatório são comumente o arenito, o calcarenito e conglomerados, que possuem espaços porosos onde o petróleo é armazenado e extraído. Acima das rochas porosas encontram-se as rochas selantes, que apresentam grande poder de impermeabilidade, confinando e acumulando o fluido, no qual poderá ser explorado (Melanni *et al.*, 2001).

Nos reservatórios, além do petróleo e gás são produzidos água e algumas impurezas. À essa água dá-se o nome de **água produzida** (Da Silva *et al.*, 2007).

A produção de água junto com o óleo e gás é algo bastante comum nos reservatórios. O óleo na água forma emulsões. Nas emulsões óleo-água formadas, gotículas de óleo finamente divididas estão uniformemente dispersas em água,

formando dois líquidos completamente imiscíveis. A desestabilização da emulsão é a principal forma de separação do óleo (Bande *et al.*, 2007).

Além da forma emulsionada, o óleo pode estar presente na água na forma livre ou dissolvida. Dessas três formas, a mais preocupante é a emulsionada, pelo elevado grau de dificuldade na separação (da Motta *et al.*, 2013).

Antes do refino, o óleo precisa ser separado da água. Geralmente esse fluido passa por separadores água-óleo. Esses separadores baseiam-se na densidade, e o mais comum é o separador API – American Petroleum Institute, que pode remover até 70 % do óleo emulsificado. A água obtida após a separação no API também é conhecida como **água produzida** (Shpiner *et al.*, 2009).

A composição da água produzida pode variar muito, contendo alta concentração de óleo, elevada salinidade, sólidos suspensos, amônia, metais, gases dissolvidos, microrganismos, elementos radioativos entre outros compostos. A presença de óleo é devido às gotículas que não foram removidas durante a etapa de separação física. Tem-se o óleo dissolvido e óleo suspenso. Dentre a classe de óleo dissolvido, BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-Benzeno, Xilenos), fenóis, ácidos carboxílicos, hidrocarbonetos alifáticos e compostos aromáticos de baixo peso molecular são comumente encontrados na água produzida. Na classe do óleo suspenso estão os alquil fenóis e os PAH's – Hidrocarbonetos Poli-Aromáticos. A quantidade vai depender da densidade do óleo. Os principais metais contidos em água produzida são cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (Ahmadun *et al.*, 2009; Tellez *et al.*, 2002).

Alguns fatores, como a formação geológica, tempo de vida dos reservatórios e tipo de hidrocarboneto que está sendo produzido, afetam as propriedades químicas e físicas da água produzida. Deste modo, a composição da água produzida em diversas localidades pode variar em ordens de grandeza (Alkhudiri *et al.*, 2012).

A produção de água em poços de petróleo que estão em operação por um longo tempo é maior, pois é necessário injetar mais água para aumentar a pressão do poço para a retirada do óleo.

Os impactos das descargas de água não tratadas do processamento de petróleo e gás em águas rasas tornou-se uma questão de significativa preocupação ambiental. Água produzida pode gerar sérios impactos dependendo do local onde é descarregada. Embora possa ser reutilizada na própria cadeia de produção de petróleo, como para suprir as necessidades de água que permitam uma pressão adequada nos reservatórios,

este resíduo apresenta grande quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos e, assim, técnicas de tratamento de efluente são necessárias. Mesmo após os processos de separação, a água ainda contém microrganismos e substâncias químicas dissolvidas, o que impede que em áreas offshore, sejam descartadas no mar, apesar da grande diluição (Bande *et al.*, 2007; Maranhão *et al.*, 2007).

Muitos países têm implementado restrições para a descarga de água de processo em corpos receptores, seja na produção onshore ou offshore (Tellez *et al.*, 2002). Logo, a indústria do petróleo e gás devem encontrar novas formas econômicas e efetivas para gerenciar seus efluentes gerados nas atividades.

3.2.2. Refino de petróleo e geração de efluentes

A refinaria é uma unidade que tem como principal objetivo a transformação de petróleo bruto em seus derivados, através de processos químicos, físicos e térmicos. O petróleo é dividido em diversos componentes por destilação, que ocorre em colunas. Ao ser aquecido, as frações mais leves seguem para o topo da coluna, enquanto as frações mais densas se dirigem para o fundo. Ao longo do processo podem ser retiradas frações de diferentes pontos de ebulição. Essas frações retiradas são transformadas em produtos de valor de mercado através da quebra de moléculas maiores em moléculas menores e pela adição de catalisadores para aumentar a octanagem (SEBRAE, 2008).

A cadeia produtiva do refino de petróleo pode ser dividida em três blocos, conforme o esquema apresentado na Figura 2.

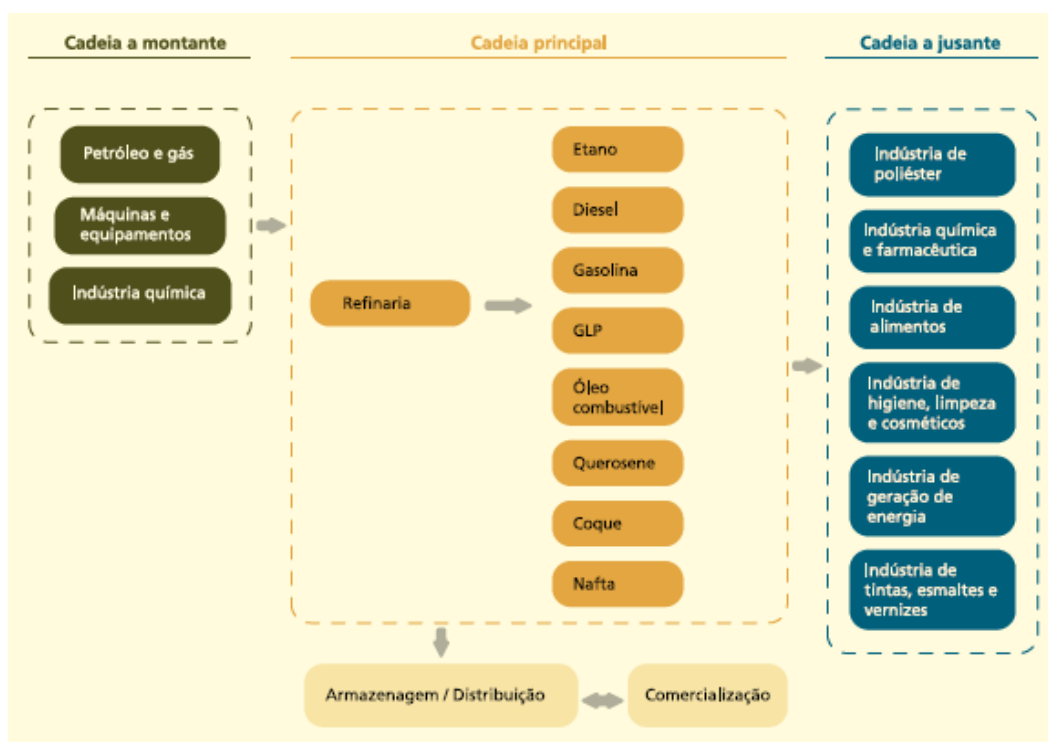


Figura 2 – Complexo da cadeia produtiva do refino de petróleo.

Fonte: SEBRAE 2008

A cadeia montante representa as indústrias que fornecem insumos às refinarias, como por exemplo, o óleo cru. A cadeia principal é responsável pela transformação dos insumos em produtos derivados do petróleo cru. A cadeia a jusante é constituída pelas

indústrias consumidoras de produtos gerados nas refinarias, que os transformaram em outros produtos para uso no cotidiano, tais como tintas, vernizes, plástico, borracha, medicamentos, produtos de limpeza, dentre outros.

Nem toda água é retirada do petróleo cru durante a fase de produção, pois uma considerável quantidade é necessária para manter as altas vazões no transporte por dutos até as refinarias. Ao chegar às refinarias, o óleo necessita, ainda, passar por um novo processo de desidratação e dessalinização, gerando, com isso, efluentes (Mariano *et al.*, 2010).

Nas refinarias, o petróleo precisa ser dessalinizado. A presença de sal é prejudicial, pois além de ser fonte de corrosão, principalmente devido à geração de ácido clorídrico nas colunas de destilação, ocasiona a redução das cargas das unidades, aumenta o tempo de parada para reparo, limpeza e troca de equipamentos (Morigaki *et al.*, 2010).

Além das operações de separação, nas refinarias também ocorrem processos químicos. São os chamados processos de conversão, que transformam frações de petróleo em produtos de grande valor econômico.

Mariano (2001), em seu trabalho, cita e explica os principais processos de conversão em refinarias, que seguem abaixo:

Craqueamento térmico – utiliza calor e pressão para quebrar moléculas grandes de hidrocarbonetos. Aumenta a produção de gasolina ao invés de óleo pesado. O principal problema é a emissão atmosférica altamente poluente.

Visco-Redução – A quebra de moléculas é realizada em temperaturas mais baixas. Diminui a viscosidade dos óleos combustíveis. Além de emissões atmosféricas poluentes, gera águas ácidas.

Craqueamento catalítico – são utilizadas calor, pressão e catalisador para a transformação de moléculas grandes em moléculas mais leves de hidrocarbonetos. Gera coque, que pode alcançar o catalisador, prejudicando sua atuação. Esse coque é, então, retirado por um novo processo de queima. Além da poluição atmosférica, os efluentes gerados são constituídos principalmente por águas ácidas, fenóis e óleo.

Hidrocraqueamento – trata-se de um craqueamento catalítico sob altas pressões parciais de hidrogênio. Esse hidrogênio irá reduzir a deposição de coque sob o catalisador, reduzindo as emissões atmosféricas.

Alquilação – aumenta a octanagem da gasolina gerado a partir do butano produzido nas etapas de craqueamento catalítico. O principal risco ambiental é a emissão atmosférica.

Reforma catalítica – visa obter um produto de alta octanagem a partir do rearranjo dos hidrocarbonetos, formando hidrocarbonetos aromáticos nobres, que sofrerão posterior fracionamento. O produto é utilizado principalmente em motores que exijam alta compressão. As emissões atmosféricas são baixas, mas os efluentes gerados contém amônia e sulfetos.

Hidroprocessamento – reduz a formação de goma nos combustíveis e retira enxofre, nitrogênio, haletos e metais que podem prejudicar a etapa de craqueamento. Também são utilizados catalisadores para o craqueamento de resíduos provenientes da destilação do óleo cru. Produz correntes gasosas de combustíveis e de gás sulfídrico e amônia. O produto tratado é resfriado e as demais correntes são enviadas a uma estação de tratamento de gases ácidos.

Isomerização – utilizam catalisadores para a transformação de parafinas em iso-parafinas, de maior octanagem. Os efluentes desta etapa serão constituídos por águas ácidas e por cloreto de cálcio e outros sais.

Polimerização – Trata-se de um processo mais barato do que a alquilação para transformar propano e butano em produtos de alta octanagem. As reações ocorrem sob alta pressão e na presença de ácido fosfórico, que atua como catalisador. Emite gases ricos em dióxido de enxofre e seus efluentes consistem desde águas ácidas ricas em tióis e aminas, até produtos alcalinos oriundos da lavagem cáustica.

Tratamento químico – procura adequar os derivados de petróleo às especificações exigidas, reduzindo os teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Os principais processos são o tratamento Bender (transforma compostos perigosos de enxofre em outros menos

prejudiciais, sem retirá-los), o tratamento Merox (extração de tióis e posterior oxidação a dissulfetos em frações leves) e o tratamento com DEA (remove ácido sulfídrico).

O processo de refino exige a adição de um grande volume de água por barril de petróleo, contribuindo para a geração de águas residuárias em quantidades enormes (Mariano *et al.*, 2010).

Os principais contaminantes presentes em efluentes de refinarias de petróleo são: compostos orgânicos, metais pesados, sólidos e gases dissolvidos, poluentes biológicos e radioativos (de Faria, 2004).

A composição média dos efluentes de refinaria estão apresentados na Tabela I.

Tabela I: Composição média dos efluentes de refinaria de petróleo.

| Parâmetro | Faixa (mg.L¹) |
|------------------|---------------------------------|
| DQO | 150-250 |
| Fenóis | 20-200 |
| Óleos | 100-300 |
| Benzeno | 1-100 |
| Benzo(a)pireno | 1-100 |
| Cromo | 0,1-100 |
| Chumbo | 0,2-10 |
| Resíduos Sólidos | 3-5 kg/ton de petróleo cru |

Fonte: de Faria (2004) baseado no Word Bank

3.2.3. Transporte de petróleo e geração de efluentes

As distâncias entre os pontos de geração/produção de petróleo e os locais de armazenamento e refino são grandes e exigem que haja um sistema de transporte ágil e eficiente.

O sistema de dutos, que pode ser observado na Figura 3, é o meio mais seguro e econômico para transportar petróleo e seus derivados. Podem transportar uma grande quantidade de óleo e reduzir problemas de contaminação (de Souza, 2009).



Figura 3 – Dutos para escoamento de petróleo cru.

Fonte: www.transpetro.com.br

De acordo com a sua construção, os dutos podem ser classificados como (Bernardo *et al.*, 2011):

Subterrâneos – Estão enterrados para serem protegidos contra a ação da natureza ou do ser humano.

Aparentes – São visíveis e podem ser encontrados nas entradas e saídas das estações de bombeamento e nos terminais de carregamento e descarregamento.

Submarinos – Está submerso no fundo do mar. É a principal forma de escoamento de petróleo das plataformas marítimas.

Aéreos – Utilizadas em instalações situadas em grandes vales, pântanos ou terrenos muito acidentados. Possuem torres metálicas nas extremidades do obstáculo e,

muitas vezes, torres intermediárias que servirão de suporte. A tubulação se prende às torres por meio de cabos.

Além dos dutos, outros modais podem ser utilizados para o escoamento de petróleo e derivados. No meio terrestre, o transporte rodoviário se destaca por ser o mais utilizado. Entretanto, em longas distâncias o navio petroleiro é o meio mais barato devido a sua grandiosidade, reduzindo assim, os custos de transporte (Bernardo *et al.*, 2011).

A indústria petrolífera tem se deparado frequentemente com a contaminação de corpos hídricos por substâncias oleosas. Essas contaminações costumam ser decorrentes de vazamentos de petróleo e derivados durante o transporte e por acidentes de tráfego (Guedes *et al.*, 2010).

O principal motivo de vazamento de fluidos está relacionado com a deterioração do material metálico, sendo a corrosão a principal causa. Dutos enterrados podem sofrer corrosão pelo solo ou pela água, quando comporta águas oleosas ou águas de lastro (de Souza, 2009).

O vazamento de líquidos dos dutos permite a percolação do fluido no subsolo, contaminando as águas subterrâneas. Na contaminação, as substâncias mais nocivas são os hidrocarbonetos de petróleo e derivados. Possuem metano, etano, propano, além de compostos aromáticos contendo nitrogênio e enxofre, que afetam o ser humano e animais e prejudicam o desenvolvimento de plantas.

3.2.4. Armazenamento de petróleo e geração de efluentes

O petróleo e seus derivados são, na maioria das vezes, armazenados em estruturas conhecidas como tanque de armazenamento. Esses tanques estão presentes em diversas unidades da cadeia produtiva, tais como em refinarias, parques e terminais de distribuição e parques industriais.

Os tanques de armazenamento são geralmente cilíndricos, verticais, não enterrados, soldados e construídos com chapas de aço carbono. Estocam matéria-prima e produtos acabados (Petrobrás N-0270, 2008). O modelo mais comum de tanque de armazenamento pode ser visto na Figura 4.



Figura 4 – Tanque de Armazenamento de Petróleo

Fonte: www.petronor.com.br

Outros tipos de tanque são utilizados para armazenar petróleo e efluentes (Senai-Petrobrás, 2003). Dentre eles, tem-se:

Tanques de recebimento – recebe produtos intermediários do processamento de petróleo;

Tanques de resíduo – armazena produtos fora das especificações ou provenientes de operações indevidas;

Tanques de mistura – usados para a obtenção de misturas de produtos visando ao acerto das especificações.

Nas unidades de distribuição e armazenagem, o óleo cru é recebido e armazenado em tanques onde também ocorre a separação óleo/água. Posteriormente, são escoados para as refinarias (Guerra & de Angelis, 2007).

As refinarias também armazenam um grande volume de petróleo cru que será processado. Os derivados de petróleo também são armazenados, formando um estoque que depois será enviado para o mercado consumidor. É importante ressaltar que

resíduos oleosos oriundos do refino podem ser armazenados, visando seu reaproveitamento no processo ou sua degradação natural pela ação de microrganismos.

A água é separada do óleo durante o armazenamento. Este fato gera um efluente com grande quantidade de óleo livre e emulsionado, sólidos em suspensão e uma lama de fundo. O armazenamento de produtos intermediários gera efluentes com polissulfetos e sulfeto de ferro. Já o armazenamento de produtos finais gera efluentes alcalinos de alta carga orgânica (Veronese, 2010).

As operações de limpeza e drenagem de tanques e equipamentos também geram resíduos pelo contato da água com o petróleo e derivados. Estes efluentes são coletados e enviados para um tanque de armazenamento de resíduos e possuem grandes quantidades de óleo, sólidos suspensos e alta DQO (Guedes *et al.*, 2010).

Vários fatores podem possibilitar o vazamento em unidades de armazenamento, como derramamento durante a transferência do fluido para o tanque, vazamentos devido à corrosão, falhas na estrutura do tanque ou da tubulação conectada ao tanque ou inadequação das instalações. Essas substâncias, ao entrar em contato com o meio ambiente, podem causar diversos prejuízos (Guedes *et al.*, 2010).

Veronese (2010) listou os resíduos gerados durante o armazenamento de petróleo e derivados. Esses dados podem ser observados na Tabela II.

Tabela II: Resíduos gerados no armazenamento de petróleo e derivados.

| Efluente | Resíduo | Composição |
|--------------------------|-------------------------|--|
| Água drenada dos tanques | Lama do fundo do tanque | Ferrugem, argila, areia, metais, óleo emulsionado, benzeno, hidrocarbonetos polinucleares. |

3.2.5. Tratamento de efluentes da indústria de petróleo

Cheremissionoff e Tabakin 1976, citam três tipos básicos de tratamento para águas oleosas. O primeiro é o tratamento primário, que permite a separação do óleo livre da emulsão e frações solúveis. Utilizam-se mecanismos físicos como a sedimentação, a flotação, a centrifugação, dentre outros. O segundo é o tratamento secundário, que promove a quebra da emulsão para remover o óleo disperso a partir de um tratamento químico. Enfim, há o tratamento terciário, destinado à remoção de óleo solúvel finamente disperso por meio de ultrafiltração e, principalmente, tratamento biológico.

Os principais processos físico-químicos e biológicos utilizados para tratar efluentes da indústria de petróleo são: os separadores água-óleo, coagulação-floculação, lagoas de ativação, lodo ativado e filtros biológicos (Cerqueira & Marques, 2011).

Na indústria de petróleo, hidrociclones e a flotação são os processos mais utilizados para a separação óleo/água de emulsões. Os hidrociclones utilizam-se da força centrífuga e a hidrofobicidade (Thomas, 2004).

De acordo com AHMADUM *et al.* 2009, os objetivos esperados no tratamento de água produzida são os seguintes:

- Remover graxa e óleo disperso;
- Remover compostos orgânicos solúveis;
- Desinfecção;
- Remoção de partículas suspensas e areia;
- Remover hidrocarbonetos gasosos, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio;
- Remover sais dissolvidos;
- Remover o excesso de Cálcio e Magnésio – dureza da água;

Band *et al.*, (2007) mostraram as principais vantagens e desvantagens de alguns processos de tratamento de água de processo, conforme a Tabela III.

Tabela III: Processos de remoção de óleo em águas rediais de petróleo (Band *et al.*, 2007).

| Processo | Vantagens | Desvantagens |
|--|---|--|
| Separador Gravitacional *API *Separador de placas onduladas | Operação econômica e simples | Eficiência limitada, sensível ao aquecimento. |
| Filtração | Lida com elevado teor de sólidos. | Lavagem contínua. |
| Coagulação, flotação e sedimentação | Lida com sólidos de elevadas concentrações e gotículas de óleo. | Produção em excesso de lodo, dispendioso. |
| Membranas | Remove óleo solúvel | Fluxo baixo, vida útil reduzida. |
| Tratamento biológico | Remove óleo solúvel, alta tolerância para óleo e graxa. | Necessita de pré- tratamento. |
| Eletrocoagulação | Remove óleo solúvel, DBO e DQO. A eficiência é alta e o custo é baixo. | Substituição dos eletrodos. |
| Eletroflotação | Remove o óleo, boa eficiência e sem lodo. | Substituição dos eletrodos. |

3.2.6. Tecnologias avançadas no tratamento de efluentes de petróleo

3.2.6.1. Tratamento biológico

No tratamento de efluentes pode-se utilizar dois tipos de tecnologia para degradar matéria-orgânica sob a ação de microrganismos: a aeróbia e a anaeróbia. A indústria de petróleo tem preferência por processos aeróbicos, pois o anaeróbico é muito lento (de Oliveira & Khalil, 2000).

Os processos aeróbicos utilizam microrganismos que necessitam de oxigênio. O tipo mais comum é o lodo ativado, que possui uma grande quantidade de bactérias, e ao entrar em contato com o efluente, inicia o processo de oxidação da matéria orgânica. Após a degradação alcançar os níveis esperados, a biomassa é recirculada e chega ao início do processo, possibilitando que um grande número de microrganismos permaneça no meio (Freire *et al.*, 2000).

A oxidação biológica visa converter compostos orgânicos em água e dióxido de carbono, além de transformar amônia em nitrito/nitrato. Devido ao baixo custo, é um dos processos mais indicados para o tratamento de grandes volumes de resíduos, porém, a alta toxicidade do efluente pode impedir que o tratamento seja feito por essa via (Ahmadun *et al.*, 2009).

Para que haja altas taxas de degradação, é importante que a carga seja misturada a nutrientes e a biomassa esteja em contato com ar em excesso.

3.2.6.2. Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados baseiam-se na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos, através da formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que possuem um elevado potencial de oxidação. O ataque inicia-se pela extração de um átomo de hidrogênio do composto orgânico ou pela adição do radical hidroxila a um átomo da insaturação da molécula (Bolton *et al.*, 1995).

A produção de radicais hidroxila pode ser realizada em meio homogêneo (em uma única fase) ou em meio heterogêneo (sob a presença de catalisadores) (Silva *et al.*, 2004).

Os principais Processos Oxidativos Avançados são: peróxido de hidrogênio adicionado a UV, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), O_3 adicionado a H_2O_2 , O_3/UV , UV/TiO_2 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/\text{UV}$, dentre outros.

As principais vantagens dos processos oxidativos avançados são (Oliveira, 2010):

- Não há formação de resíduos finais, com exceção do Fenton;
- Oxida substâncias pouco biodegradáveis;
- É de fácil operação e de grande estabilidade.

As principais desvantagens são (Oliveira, 2010):

- Limitação da taxa de oxidação à taxa de geração de radicais hidroxilas;
- Possibilidade de ocorrência de reações indesejáveis.

3.2.6.3. Membranas

A membrana pode ser caracterizada como um filme fino semipermeável que retém seletivamente alguns constituintes de uma solução e permite a passagem de outros. A parcela que passa pela membrana é denominada permeado, enquanto a parcela que fica retida é denominada concentrado, enriquecida por contaminantes (Wibisono *et al.*, 2014).

Para que ocorra transporte de substâncias através da membrana é necessário uma força motriz. Essas forças podem ser o gradiente de pressão, o gradiente de concentração, o gradiente de potencial elétrico e o gradiente de potencial químico (Wibisono *et al.*, 2014).

Os processos com membranas são conduzidos a baixas temperaturas e pressões, evitando-se alterações físico-químicas dos produtos. Reagentes químicos não são utilizados e o consumo de energia é baixo, pois o processo pode necessitar de bombas e apenas energia elétrica é requerida. Como desvantagens, estão o alto custo de aquisição e a dependência da vida útil com a temperatura, tempo de processo, agentes de limpeza e de outros fatores (Moreira *et al.*, 2011).

A Tabela IV apresenta as características dos principais processos com membranas utilizados atualmente.

Tabela IV: Principais tecnologias de membrana e suas características.

| Processo | Força Motriz | Faixa de Operação | Permeado | Constituintes Removidos |
|-----------------|---|--------------------------|----------------------------------|--|
| Microfiltração | Diferença de pressão hidrostática e vácuo | 0,08-2,0 | Água + Sólidos dissolvidos | Turbidez, cistos de protozoário, algumas bactérias e vírus |
| Ultrafiltração | Diferença de pressão hidrostática | 0,005-0,2 | Água + moléculas pequenas | Macromoléculas, colóides, proteínas, bactérias e vírus |
| Nanofiltração | Diferença de pressão hidrostática | 0,001-0,01 | Água + moléculas pequenas + íons | Moléculas pequenas, dureza, vírus |
| Osmose Reversa | Diferença de pressão hidrostática | - | Água + moléculas pequenas + íons | Cor, dureza, sulfato, nitrato, sódio e outros íons |
| Diálise | Diferença de Concentração | - | Água + moléculas pequenas | Macromoléculas, colóides, algumas bactérias, vírus e proteínas |
| Eletrodialise | Diferença de potencial elétrico | | Água + íons | Sais ionizados |

Fonte: Barbosa, 2009 adaptado de Metcalf & Eddy, 2003.

3.2.6.4. Tratamento eletroquímico

Trata-se da aplicação de um potencial elétrico capaz de oxidar ou reduzir substâncias, dentre elas, íons metálicos, compostos orgânicos e cianeto (Freire *et al.*, 2010).

A principal aplicação dentro do tratamento de efluentes está na oxidação de compostos orgânicos em espécies menos prejudiciais. A matéria orgânica pode sofrer oxidação direta ou indireta. No primeiro caso, os poluentes são destruídos na superfície do anodo. Na oxidação indireta, há formação de agentes oxidantes no anodo que atuam na oxidação dos poluentes. Esses agentes também possuem considerável poder desinfetante (Deng & Englehardt, 2007). A Figura 5 esquematiza esses dois mecanismos.

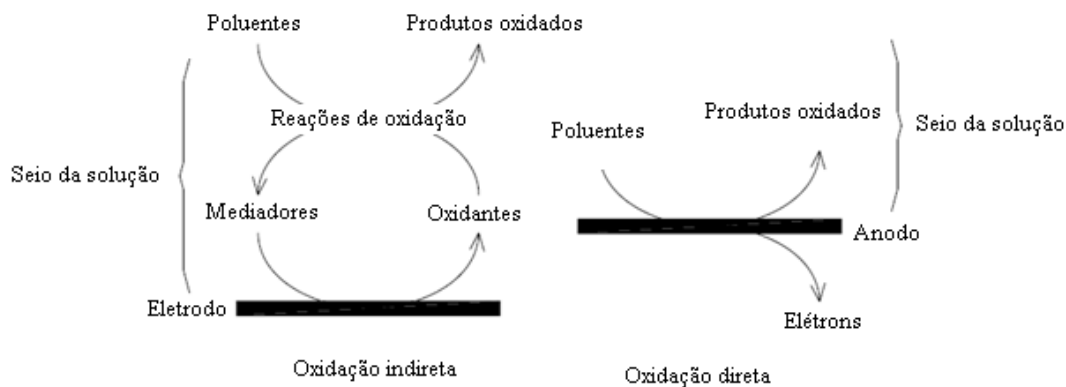


Figura 5 – Mecanismos de eletro-oxidação de compostos orgânicos.
(Deng & Englehardt, 2007)

O tratamento eletroquímico de efluentes será discutido com mais profundidade no item 3.5.

3.3. Terminal Almirante Barroso (TEBAR)

O Terminal Marítimo Almirante Barroso (TEBAR), localizado em São Sebastião, no estado de São Paulo, pertence a Transpetro e é o maior terminal de granéis líquidos (petróleo e derivados) da América Latina (www.mar.mil.br).

Os dutos do Tebar ligam São Sebastião a Santos, Cubatão, Paulínea e Capuava.

O Tebar é responsável pela armazenagem de aproximadamente 60% de toda a produção nacional de petróleo, transportando-a para as refinarias do estado de São Paulo. O terminal recebe óleo cru, que é armazenado em tanques onde ocorre a separação óleo/água (Guerra & Angelis, 2009).

O terminal ocupa uma área de 1.800.000 m² com plataformas de atracção, rede de oleodutos com estações para bombeamento e setor de armazenagem. As plataformas de atracção permitem a ação simultânea de quatro navios com de até 300.000 toneladas (Sugimoto, 2003).

O TEBAR produz cerca de 15.000 m³ mensais de água produzida, o que desperta grande preocupação, já que um acidente ambiental poderia provocar efeitos bastante significativos no ecossistema ao redor (Guerra & Angelis, 2009).

O terminal é constituído por um oleoduto de um oleoduto ligando duas plataformas, situadas no meio do canal de São Sebastião. Possui cerca de 40 tanques de armazenamento (Ortiz & Nieto, 2007).

O terminal gera dois tipos de efluentes líquidos, que são (Ortiz & Nieto, 2007):

- Os efluentes gerados na drenagem dos fundos dos tanques e dos navios.
- Águas pluviais e industriais contaminadas com óleo.

Os efluentes líquidos são misturados antes de serem enviados para os emissários.

Alguns acidentes ambientais envolvendo o Tebar já causaram grande preocupação. Desde a sua inauguração, ocorreram cerca de 236 derrames, sendo 89 % devido a falhas de operação e manutenção (Sugimoto, 2003).

O TEBAR pode ser visto na Figura 6:



Figura 6 – Vista aérea do Terminal Marítimo Almirante Barroso (TEBAR).

3.4. Legislação CONAMA para o descarte de efluentes de petróleo

A resolução CONAMA 393 de 8 de agosto de 2007 estabelece as regras para o descarte contínuo de água produzida em plataformas de petróleo e gás natural no Brasil.

A norma limita para uma média mensal de 29 mg.L⁻¹ e concentração máxima diária de 42 mg.L⁻¹ de óleos e graxas contidos na água produzida a ser descartada. As concentrações devem ser medidas por gravimetria.

A legislação também obriga as empresas realizarem monitoramento semestral da água produzida a ser descartada, a fim de quantificar os seguintes parâmetros:

compostos inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco), radioisótopos (rádio-226 e rádio-228), compostos orgânicos (benzeno, BTEX, fenóis, hidrocarbonetos), toxicidade crônica por métodos ecotoxicológicos padronizados, além de outros parâmetros, como carbono orgânico total, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

3.5. Eletroquímica aplicada ao tratamento de efluentes

Grande parte das substâncias contaminantes existentes ao terem seus estados de oxidação alterados, mudam suas propriedades e podem perder sua toxicidade. A transferência de elétrons, que é o mecanismo que promove essa mudança, pode ser realizada por meio de processos eletroquímicos (Ibanez, 2002).

Desde muitos anos, com o aumento da demanda por padrões de excelência de água para consumo humano e para despejo em corpos receptores, as tecnologias eletroquímicas vem adquirindo grande importância como alternativa ao tratamento de efluentes. Elas são mais eficientes e os reatores são compactos e, muitas vezes, se tornam indispensáveis como um pré-tratamento de resíduos poluentes altamente recalcitrantes (Chen, 2003).

O tratamento eletroquímico é considerado um dos mais poderosos e avançados processos de oxidação utilizados no controle ambiental. Como vantagens, além da alta eficiência de remoção, este método requer baixa temperatura, seus equipamentos e operações são simples e é de fácil manuseio e controle (Kim *et al.*, 2002).

No tratamento eletroquímico evita-se a utilização de reagentes químicos que poderiam gerar sub-produtos tão ou mais poluentes quanto os de origem. O elétron é o principal meio promotor da transformação, através da aplicação de altos potenciais que promovem a oxidação ou redução de vários tipos de substâncias (Freire *et al.*, 2000).

A existência de elevada concentração de sólidos suspensos e/ou coloidais pode impedir a reação eletroquímica. Por isso, essas espécies precisam ser removidas antes do emprego do processo (Kim *et al.*, 2002).

A oxidação eletroquímica se dá de forma direta no eletrodo ou de forma indireta. No primeiro caso, há transferência direta de elétrons do eletrodo até a substância ou vice-versa, sendo esta eletroativa. No último caso, ocorre primeiramente a formação eletroquímica de espécies oxidantes, que poderão degradar o contaminante. As

dificuldades na transferência direta estão relacionadas pela natureza do composto ou por fatores cinéticos específicos (Freire *et al.*, 2000; Ibanez, 2002).

A reação de formação de oxigênio compete com a reação de degradação e, por isso, muitos semicondutores vem sendo empregados na modificação de eletrodos devido a alta condutividade e estabilidade em soluções aquosas (Kim *et al.*, 2002).

Rajeshwar & Ibanez (1997) afirmam que ainda existem alguns obstáculos a serem superados para uma maior eficiência e conversão nos processos eletroquímicos. Entre eles está o uso de regime turbulento de escoamento, eletrodos tridimensionais, eletrodos móveis, sistemas multietapas, dentre outros.

3.5.1. Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é uma tecnologia eletroquímica bastante atraente para o tratamento de efluentes industriais. Ela combina os processos de oxidação e redução, flotação, concentração e obtenção de hidróxidos metálicos e adsorção de poluentes por bolhas de gás hidrogênio formadas no catodo (Zhang *et al.*, 2009).

No processo de eletrocoagulação uma diferença de potencial aplicada entre um par de eletrodos gera espécies coagulantes *in situ*, através da dissolução eletrolítica de um anodo de sacrifício, que pode ser o alumínio ou o ferro. O alumínio é geralmente utilizado no tratamento de água e o ferro para o tratamento dos demais efluentes (Chen, 2004).

A produção de íons na eletrocoagulação envolve, além da etapa de formação de coagulante pela dissolução do anodo de sacrifício, a desestabilização de contaminantes, suspensão de partículas e quebra de emulsões e formação de flocos pela agregação de fases desestabilizadas (Merzouk *et al.*, 2009).

As micro-bolhas de hidrogênio formadas no catodo e as de oxigênio formadas no anodo durante a eletrólise da água podem ajudar a flotar as partículas poluentes. A escolha do material de eletrodo dependerá de vários critérios, como baixo custo, baixo potencial de oxidação, ser inerte ao sistema de trabalho (Wang *et al.*, 2008).

A eletrocoagulação tem grande aplicação na remoção de sólidos suspensos, de óleos e de graxas. Em águas naturais reduzem a turbidez e a cor. Destrói algas e microrganismos, além de remover humus, ferro, silicatos, oxigênio dissolvido, entre outros.

As principais vantagens da eletrocoagulação são a alta eficiência na remoção de partículas, compactabilidade, facilidade do processo, baixo custo e a possibilidade de automação do sistema (Merzouk *et al.*, 2009).

As reações químicas que ocorrem no anodo num processo de eletrocoagulação são as seguintes (Chen, 2004):

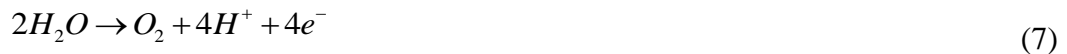
Para o anodo de alumínio:



Para anodo de ferro:



As reações de surgimento de gás oxigênio e hidrogênio são:



Os cátions de alumínio e ferro formados se combinam com os íons hidrogênio e oxigênio, adsorvendo poluentes, sendo excelentes coagulantes (Shen *et al.*, 2003).

O mecanismo mais aceito atualmente é o de adsorção seguido de precipitação. Os cátions metálicos e o íon hidrogênio formados nos eletrodos reagem para formar

espécies monoméricas e poliméricas que são transformadas em $Al(OH)_{3(s)}$ e $Fe(OH)_{3(s)}$. Estes compostos apresentam alta capacidade de adsorção (Groch *et al.*, 2008).

Os principais fatores que influenciam no processo de eletrocoagulação são o pH, a presença de NaCl, a densidade de corrente e tempo de processo.

As maiores eficiências no tratamento de efluentes com eletrodo de alumínio em eletrocoagulação ocorrerem em pH 7, onde há maior consumo de energia devido a variação da condutividade. Para a remoção de DQO e cor de efluentes utilizando eletrodos de ferro, os melhores resultados são obtidos em pH na faixa alcalina (Chen, 2004).

Quanto maior a densidade de corrente aplicada, maior a taxa de oxidação dos eletrodos, gerando maior quantidade de agente coagulante e de gases hidrogênio e oxigênio, havendo maior transporte de material contaminante. Entretanto, o aumento da densidade de corrente pode provocar desperdício e diminuição da eficiência de corrente e, por isso, outros parâmetros devem ser analisados ao se selecioná-la (Chen, 2004).

O aumento da temperatura provoca uma maior eficiência na remoção de partículas poluentes em um processo de eletrocoagulação, devido a uma maior movimentação dos íons que são produzidos, de forma que a colisão deles com o coagulante se torna mais fácil. Quando a temperatura ultrapassa o valor de $27^{\circ}C$, a eficiência diminui, já que a solubilidade de precipitados formados aumenta e formam-se flocos que são prejudiciais ao processo (Chen, 2004).

3.5.2. Eletro-oxidação

A eletro-oxidação é uma das mais promissoras técnicas utilizadas para o tratamento de efluentes contendo carga orgânica. Ela é caracterizada pela alta conversão, seletividade e alta eficiência de corrente, além de fácil automação e compatibilidade com as questões ambientais (Scialdone *et al.*, 2011).

A eletro-oxidação de poluentes pode ser realizada de duas formas: por processo direto ou por processo indireto (Chen, 2004).

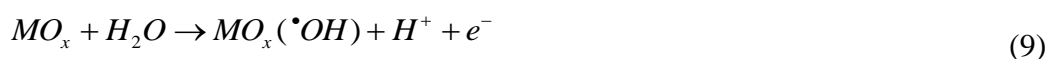
No processo direto, a destruição dos poluentes ocorre diretamente em anodos pela reação com radical hidroxila adsorvido (ou “oxigênio ativo” fisicamente adsorvido),

gerado quando a água (ou a hidroxila, se o meio for básico) é descarregada no anodo (Cabot *et al.*, 2006).

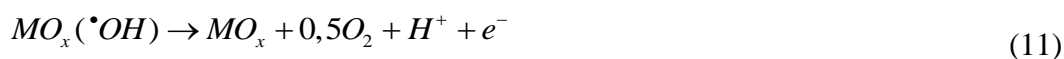
O radical hidroxila é um agente oxidante não-seletivo e muito poderoso, capaz de reagir com compostos orgânicos, gerando sub-produtos desidrogenados e desidroxilados até sua total mineralização, transformando-os em CO₂, água e íons inorgânicos (Cabot *et al.*, 2006).

Comninellis (1991) propôs um mecanismo que descreve a etapa da oxidação direta (Scialdone, 2011):

Inicialmente, ocorre a oxidação da água na presença de óxido metálico dos eletrodos, gerando radicais hidroxila, que são adsorvidos.



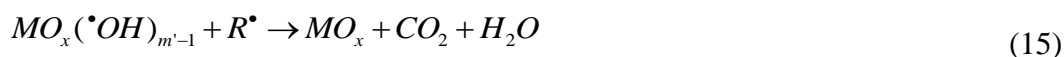
Ocorre formação de oxigênio quimissorvido ou apenas geração de oxigênio gasoso. Os radicais hidroxila reagem com a vacância do oxigênio do anodo, que está sofrendo oxidação, havendo transferência do oxigênio do radical para o óxido, formando um óxido superior.



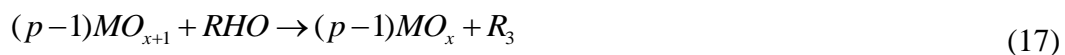
Oxigênio quimissorvido pode evoluir para oxigênio gasoso molecular.



Compostos orgânicos oxidáveis podem ser oxidados por radicais hidroxila adsorvidos.



Compostos orgânicos também podem ser oxidados pelo oxigênio adsorvido.



Para alguns autores, a oxidação do composto orgânico pode ocorrer na superfície anódica.



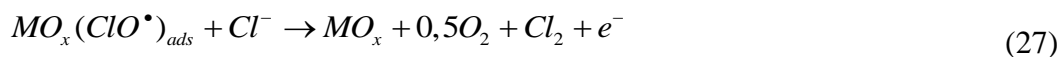
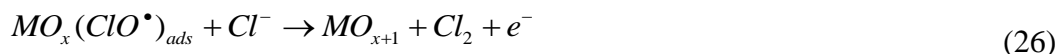
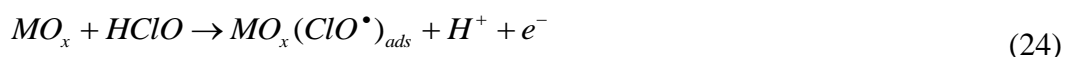
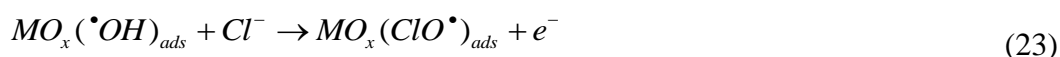
Uma das principais vantagens do processo de eletro-oxidação direta reside no fato de não haver necessidade de se adicionar reagentes químicos, o que poderia causar a formação de produtos poluentes secundários.

O processo indireto de eletrooxidação envolve a ação de cloro e/ou hipoclorito, gerados no anodo para a degradação de contaminantes (Chen, 2004).

O processo indireto inicia-se com a geração de espécies de cloro na solução a partir do anodo (Río *et al.*, 2009):



Os radicais hidroxila fisissorvidos na superfície do anodo, $MO_x(\bullet OH)_{ads}$, reagem com íons cloreto, resultando na espécie $MO_x(ClO\bullet)_{ads}$, que pode produzir o óxido superior MO_{x+1} , devido à passagem do oxigênio do radical hipoclorito para o óxido. Reações paralelas podem ocorrer envolvendo $MO_x(ClO\bullet)_{ads}$ e cloreto, gerando MO_{x+1} , oxigênio e cloro. As reações podem ser observadas abaixo (Río *et al.*, 2009):



MO_{x+1} promove, então, a oxidação dos compostos orgânicos.

Muitos materiais anódicos tem sido estudados para a aplicação em sistemas de oxidação de poluentes orgânicos. Porém, a maioria deles perde a eficiência rapidamente, devido às incrustações de superfície, ou são pouco seletivos em relação aos poluentes oxidados (Panizza & Cerisola, 2008).

Eletrodos tradicionais, como o de grafite e o de níquel, não são eficazes na oxidação de compostos orgânicos. O ADE (Anodo Dimensionalmente Estável) é o mais utilizado. Ele é preparado pela deposição de uma fina camada de óxidos sobre um metal de base, como o titânio, e apresenta boa aplicabilidade nos processos eletroquímicos (Chen, 2004).

Outros materiais, como PbO_2 e SnO_2 podem ser utilizados como revestimentos do ADE, pois são muito eficientes na degradação de poluentes. Eletrodos desses materiais são capazes de mineralizar o composto até dióxido de carbono, devido à sua alta sobretensão anódica necessária para a geração de oxigênio (Cui *et al.*, 2008).

Os eletrodos de RuO_2 , IrO_2 e platina, muito utilizados, não apresentam boa reatividade na oxidação direta de compostos orgânicos. Esses materiais apresentam sobrepotencial de geração de oxigênio muito mais baixos em relação ao potencial das espécies oxidantes geradas no eletrodo. Isso significa que uma eficiência considerável na oxidação de matéria orgânica só ocorreria em baixas densidades de corrente ou na presença de altas concentrações de cloretos (Chen, 2004).

Atualmente, o BDD (Diamante Dopado com Boro) vem sendo desenvolvido e ganhando grande aplicabilidade devido à sua grande eficácia na oxidação de contaminantes orgânicos e por sua excelente estabilidade (Panizza & Cerisola, 2008).

3.5.3. Eletroflotação

A eletroflotação é um processo físico-químico que promove a geração de microbolhas, oriundas da decomposição eletrolítica da água, e sua posterior adesão a partículas e íons poluentes que são removidas para a superfície da fase líquida por flutuação (Bande *et al.*, 2008).

As reações abaixo mostram a formação de bolhas de oxigênio e de hidrogênio no anodo e no catodo, respectivamente, durante a eletrólise da água no processo:

Oxidação anódica:



Redução catódica:



As bolhas de gás formadas na superfície do eletrodo entram em contato com a matéria orgânica. Em seguida, o conjunto poluente-gás ascende até a superfície, na qual o contaminante poderá ser removido e, depois, eliminado através de um outro processo (Bande *et al.*, 2008).

As principais vantagens da eletroflotação em relação a flotação tradicional são a rápida taxa de remoção de partículas contaminantes, o alcance simultâneo de flotação e coagulação, com menor quantidade de lama produzida, e os equipamentos para a eletroflotação são compactos e de fácil instalação e manutenção, além de exigir baixo custo de instalação e operação (Nahui *et al.*, 2008).

Na eletroflotação, as bolhas de gás formadas na eletrólise são extremamente pequenas e uniformes, com diâmetro que podem chegar em torno de 20 µm. Ao variar a densidade de corrente, surge a possibilidade de variar o tamanho e quantidade de bolhas, aumentando a probabilidade de colisão da bolha com a partícula. No mais, pode-se otimizar os resultados através da seleção de superfícies de eletrodos adequadas (Chen, 2004).

Os reatores de eletroflotação são formados basicamente por dois eletrodos, uma fonte de corrente contínua e, em alguns casos, uma unidade de tratamento de lodo. Os eletrodos são dispostos no fundo ou próximo ao fundo da célula. Dependendo da geometria da célula, os eletrodos podem ser colocados verticalmente ou horizontalmente. O catodo geralmente é aço inoxidável e o anodo é o ADE suportado com titânio. O alumínio e o ferro também são utilizados como materiais de eletrodo para a eletroflotação (Khosla *et al.*, 1991).

A eletroflotação pode ser aplicada na separação de óleo e sólidos de baixa densidade, na indústria de alimentos, na remoção de metais, na recuperação de ouro de solução cianídricas, e outros (Chen, 2004).

A eficiência na descontaminação do efluente por eletroflotação é dependente do tamanho de bolhas formado. Bolhas com diâmetros menores promovem um relevante aumento da eficiência de colisão entre bolhas e partículas, melhorando a remoção pelo aumento da probabilidade de colisão bolha-partícula (Santos & Dutra, 2011).

O tamanho das bolhas produzidas na eletroflotação é influenciada por muitos fatores, como pH, concentração do eletrólito, material do eletrodo e densidade de corrente.

Bolhas de hidrogênio de diâmetros menores são produzidas em meios de pH na faixa neutra ou alcalina. Entretanto, o diâmetro das bolhas de oxigênio são menores em pH na faixa ácida e aumentam com a elevação do pH. Por isso, na esquematização de um projeto, faz-se necessário analisar vários parâmetros e não apenas um deles (Santos & Dutra, 2011).

Quanto maior a densidade de corrente, menor será o diâmetro das bolhas geradas por eletrólise num processo de eletroflotação. Este fato foi observado por Shen *et al.* (2003) e está relacionado com a nucleação e crescimento de uma nova fase sobre o eletrodo.

O arranjo dos eletrodos também é um fator que influencia na eficiência da eletroflotação. Quando anodo e catodo são nivelados, por exemplo, as bolhas geradas em ambos os eletrodos podem ser dispersadas pelo efluente rapidamente. A dispersão rápida gera micro-bolhas, atacando os flocos de maneira eficaz (Chen, 2004).

O tamanho de bolhas se modifica com a troca do material do eletrodo dependendo do meio em que está inserido. O diâmetro das bolhas de hidrogênio variará com o material do catodo principalmente em meio ácido. Em meio alcalino variará pouco e, em meio neutro, a interferência é nula (Santos & Dutra, 2011).

3.5.4. Fatores que influenciam a eficiência dos processos eletroquímicos

3.5.4.1. Influência do tempo

O tempo é um dos parâmetros mais estudados ao avaliar a eficiência de qualquer processo.

A literatura apresenta poucos resultados referentes ao efeito do tempo na eletroflotação de compostos orgânicos. A maior parte dos estudos estão focados na concentração mineral.

Hosny (1996) estudou a eletroflotação para separar emulsões óleo-água preparadas em laboratório. A célula do estudo foi construída em geometria retangular, com catodo de aço inoxidável e anodo de chumbo, dispostos horizontalmente no fundo da célula. O catodo foi posicionado 1,5 cm acima do anodo. Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente e a concentração inicial de óleo foi de 1050 mg.L⁻¹. Após 40 minutos de eletroflotação, a concentração de óleo chegou a 363,3 mg.L⁻¹, o que corresponde a uma remoção de 65,4 %. Após 60 minutos, a concentração de óleo chegou a 304,5 mg.L⁻¹, correspondendo a 71 % de remoção. O aumento do tempo de eletroflotação provocou o aumento da remoção de óleo. Esses resultados podem ser vistos na Figura 7.

Dos Santos e colaboradores (2007) sintetizaram efluente simulando água produzida e constataram uma maior remoção de DQO em maiores tempos de eletroflotação. O reator foi constituído por um tubo de acrílico de 7 cm de diâmetro interno e 50 cm de comprimento. Foi utilizado Anodos Dimensionalmente Estáveis, cedidos pela empresa De Nora, como anodos, e placas de aço inox como catodos. Os eletrodos foram dispostos verticalmente de forma alternada com uma distância de 1 cm entre um e outro. Sob 800 mL.h⁻¹ foi alcançado aproximadamente 90 % de remoção de DQO após poucos minutos de processo.

Dos Santos *et al.* (2007) afirmam que o efeito positivo do tempo na eletroflotação tem relação com o aumento do tempo de residência. Quanto maior o tempo em que os eletrodos estão em contato com a solução, maior será o tempo de geração de bolhas, aumentando a eficiência de remoção.

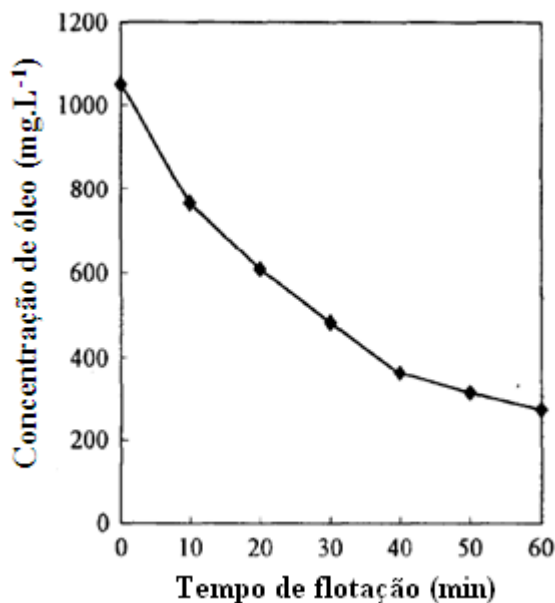


Figura 7 – Variação da concentração de óleo de emulsões sintéticas, ao longo do tempo, sob corrente de 1,2 A, anodo de chumbo e catodo de aço inox (Hosny, 1996).

Chou *et al.* (2011) estudaram a remoção de cor de um efluente da indústria têxtil em temperatura ambiente, utilizando grafite e Pt-Ti como materiais de anodos, e aço inox como catodo. Os experimentos foram realizados em pH 7,7 e densidade de corrente de 6,7 mA/cm². Os eletrodos foram dispostos verticalmente. Seus resultados mais importantes estão apresentados na Figura 8. Por eletro-oxidação, eles puderam comprovar que aumentando-se o tempo, aumenta-se o percentual de remoção de cor, seja qual for o eletrodo utilizado.

A remoção de DQO através do tempo também foi observada por Un *et al.* (2008). A carga orgânica de um efluente de moinho de azeitonas sofreu decaimento ao longo de um intervalo entre 0 e 7 horas, em temperatura de 20°C. Foram aplicadas vazões volumétricas de 1,10, 4,60 e 7,90 cm³/s, concentrações de 1, 2, 3 e 5 mol/L, temperaturas de 7, 20 e 40 °C e densidade de corrente de 135 mA.cm⁻². O sistema consistia de uma célula de geometria retangular com eletrodos dispostos verticalmente e separados por um espaço de 8 mm. Oito placas de titânio revestido com óxido de rutênio foram utilizadas como eletrodos, sendo quatro conectadas como anodo e quatro conectadas como catodo. Em todos os casos, após 7 horas a concentração final chegou próxima à zero.

Fukumaga *et al.* (2008) realizaram um experimento de oxidação de formaldeído em um reator eletroquímico tubular com anodos de titânio revestido com óxido de rutênio, e catodo de titânio, sob temperatura de 20 °C. Neste experimento, os eletrodos foram dispostos verticalmente. Os autores procuraram manter a vazão constante, no valor de 3000 L.h⁻¹ e as densidades de corrente estudadas foram 25, 50, 75, 100, 125 e 150 mA.cm⁻². Em todas as densidades de corrente houve redução do DQO, COT e concentração de formaldeído ao longo do tempo.

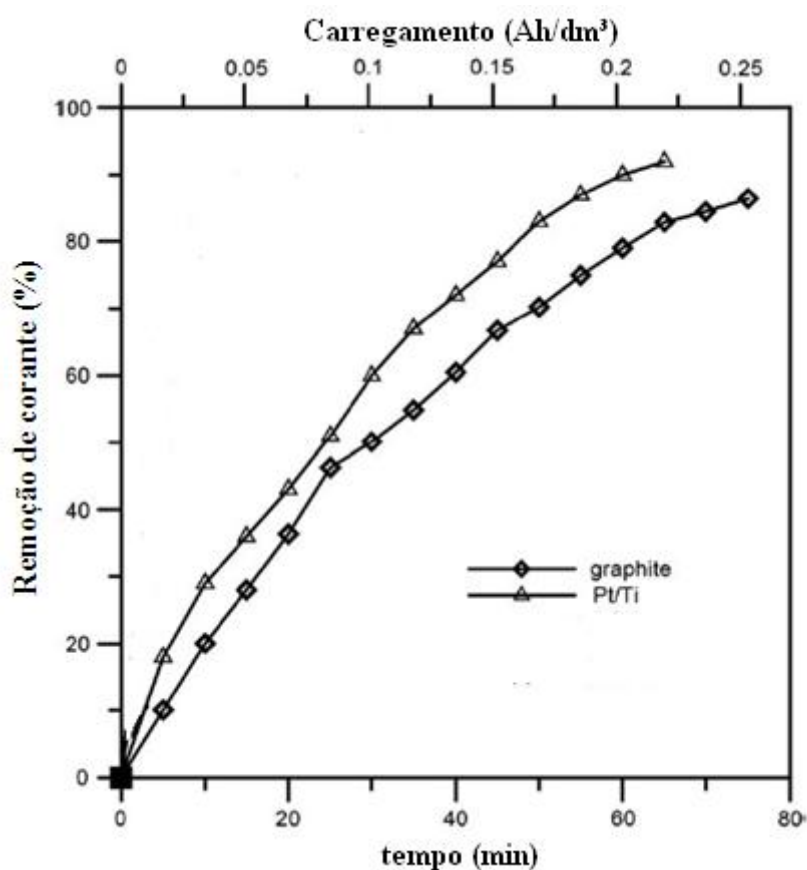


Figura 8 – Variação da remoção do corante Acid Orange 7, utilizando eletrodos de graphite e Pt/Ti e sob densidade de corrente de 6,7 mA.cm⁻² (Chou *et al.*, 2011).

3.5.4.2. Influência da tensão

A tensão elétrica é uma das variáveis mais estudadas em processos eletrolíticos, pois está diretamente associada à densidade de corrente. Quanto maior a tensão, maior a densidade de corrente e, por isso, maior será a eficiência do processo.

Bande *et al.* (2007) estudaram a remoção de óleo em emulsões de efluentes gerados na exploração de petróleo, sintetizadas em laboratório. O reator utilizado pelos pesquisadores consistiu de uma célula retangular com catodo e anodo de alumínio. O catodo foi posicionado no topo da célula, enquanto no fundo, foi posicionado o anodo. Ele concluiu que o aumento da tensão elétrica provoca um aumento na remoção de óleo. Entretanto, em tensões muito elevadas, essa variável apresenta pouco efeito. Tanto com concentração de óleo de 50 mg.L^{-1} quanto com 100 mg.L^{-1} a diferença entre a remoção com 5,0 V e 7,5 V quase não existiu. Contudo, entre 2,5 V e 5,0 V foi notado aumento. Alguns resultados de Bande e colaboradores estão apresentados na Figura 9.

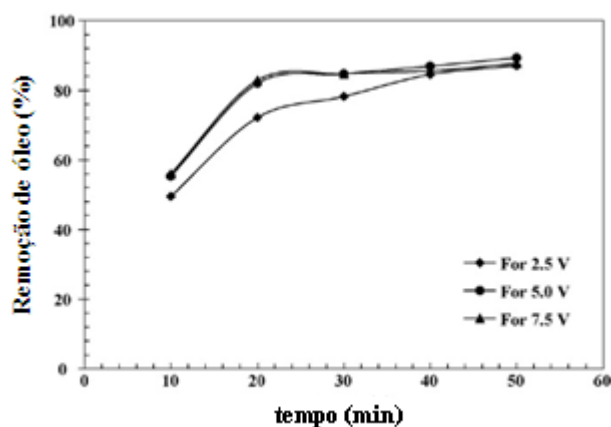


Figura 9 – Cinética da variação da remoção de óleo de um efluente da exploração de petróleo de concentração inicial de 50 mg.L^{-1} , anodo e catodo de alumínio e diferenças de potencial de 2,5, 5,0 e 7,5 V (Bande *et al.*, 2007).

Casqueira *et al.* (2006) estudaram a remoção de zinco em efluente sintético com 20 mg.L^{-1} de zinco. Eles utilizaram platina como anodo e aço inox como catodo. Os pesquisadores perceberam que ao se aumentar a tensão durante a eletroflotação do zinco em efluente, há um aumento na remoção do metal após 30 e 60 min. Após este valor de tensão, a remoção passa a ser constante.

A influência da tensão no processo de eletrocoagulação acoplado à eletroflotação foi investigada por Wang *et al.* (2009) para efluentes de lavanderia em pH 7,5. Eles utilizaram três anodos e três catodos de alumínio dispostos verticalmente e distanciados em 10 mm. O sistema foi agitado a 200 rpm. Maiores remoções de DQO também foram obtidas após tratamento com maiores tensões elétricas aplicadas. Ao ser aplicada 1 V, a remoção foi baixa e alcançou apenas 1,8 %. Em 3 V, a remoção chegou a 43 % devido a maior quantidade de íon alumínio produzida, causando coagulação, e maior geração de bolhas no catodo, favorecendo a flotação. A tensão ótima foi de 5 V, cuja remoção alcançou 62 %. Após 5 V, o efeito da tensão foi pouco notado.

3.5.4.3. Influência do pH

O efeito do pH na remoção de contaminantes varia muito em cada efluente. Resultados diferentes são encontrados na literatura e as condições do meio são essenciais para que seja encontrada a faixa de pH mais adequada para maior eficiência.

Raghu *et al.* (2009) estudaram a degradação eletroquímica de corantes oriundos da indústria têxtil em pH ácido, neutro e alcalino, em temperatura ambiente e com anodo de titânio revestido com óxido de irídio e catodo de carbono. Foi aplicada uma diferença de potencial de 15 V. As maiores remoções de DQO ocorreram em pH ácido, cujo percentual foi de 71,2 %. Ao ser utilizado pH 13, menores remoções foram obtidas. O pH neutro levou a uma remoção intermediária, provando um decréscimo na eficiência do processo ao se aumentar o valor de pH.

Khelifa *et al.* (2005) estudaram a remoção de cobre de uma solução sintética de concentração inicial de 100 mg.L^{-1} , a $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A célula utilizada por eles foi construída com anodo e catodo montados horizontalmente no fundo de uma cúbica. A corrente aplicada foi de 0,3 A. Os pesquisadores concluíram que o aumento de pH favorece a remoção de zinco na eletroflotação. Em pH 5, a remoção de cobre foi de 57 %, enquanto que em pH 6,5, a remoção foi de 72 %. Para eles, este fato pode estar relacionado à formação de hidróxidos, que precipitaram o zinco da solução. Os resultados podem ser observados na Figura 9.

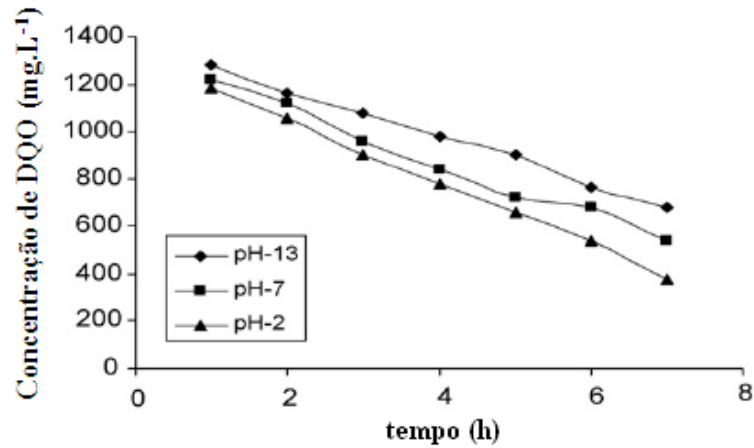


Figura 10 – Variação da concentração de DQO, ao longo do tempo, de efluente da indústria têxtil, sob 2 A de corrente, anodo de Ti/IrO₂, catodo de carbono e valores de pH de 2, 7 e 13 (Raghu et al., 2009).

Na combinação entre eletrocoagulação e eletroflotação com anodo e catodo de alumínio fixados horizontalmente no meio do reator e sob densidade de corrente de 11,55 mA/cm², Merzouk *et al.* (2009) obtiveram maior remoção de turbidez de efluente da indústria têxtil em pH neutro. Em seus experimentos, a eficiência da remoção caiu tanto ao se diminuir o pH quanto ao se aumentá-lo.

Bande *et al.* (2008) alcançou 91,46 % de remoção de óleo de efluente de extração de petróleo em apenas 40 minutos de eletroflotação e em pH 4,72. Menores remoções foram obtidas aumentando-se o pH e a faixa básica levou a menores percentuais de remoção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização do Efluente

Inicialmente, foram quantificados alguns parâmetros do efluente, como: DQO, concentração de cloreto, pH e condutividade. Devido à alta salinidade, as medidas de DQO foram realizadas conforme o método proposto por FREIRE & SANTANA JR. (1998). A concentração de cloreto foi determinada pelo método de Mohr (Belcher *et al.*, 1957) e a condutividade e o pH foram quantificados pelo medidor de pH HANNA modelo HI255. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

4.2. Quantificação de DQO

4.2.1. Solução digestora

Após ter sido obtida a relação entre DQO e absorvância por calibração, uma solução digestora foi preparada através da dissolução de 5,1 g de dicromato de potássio, 70 mL de ácido sulfúrico 6 M e 41,65 g de sulfato de mercúrio II, em 250 mL de água destilada.

4.2.2. Solução catalisadora

Uma solução catalisadora foi preparada a partir da adição de 2,525 g de sulfato de prata em 250 mL de ácido sulfúrico 6 M.

4.2.3. Procedimento para medida

Foram adicionados em tubos de ensaio, 2 mL de amostra do efluente previamente diluído, 1,2 mL de solução digestora e 2,8 mL de solução catalisadora. Para o branco, utilizou-se água destilada ao invés do efluente. Os tubos foram levados para digestão em um aquecedor HANNA HI839800 a 150°C por 2 horas. Após este tempo, foram resfriados em temperatura ambiente e armazenados em geladeira por 24 horas. Em seguida, foi utilizado um espectrofotômetro para a medida da absorvância em 600 nm

de cada amostra na temperatura ambiente. Com a absorvância, pôde-se aplicar a curva de calibração e, então, encontrar os valores de DQO correspondentes.

4.3. Medida da concentração de cloreto

Dissolveu-se 8,5 g de nitrato de prata em 250 mL de água para o preparo de uma solução padrão de nitrato de prata $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Misturou-se 15 mL de amostra do efluente com 25 mL de água e 1 mL de indicador (cromato de potássio) para ser titulada com a solução de nitrato de prata até mudança de cor de branco para marron avermelhado. O volume gasto de titulante foi anotado.

4.4. Ensaios de eletroflotação/eletro-oxidação

Os ensaios de eletroflotação/eletro-oxidação foram realizados em coluna de acrílico de 57 mm de diâmetro interno e 37,5 cm de altura, como esquematizada na Figura 11:

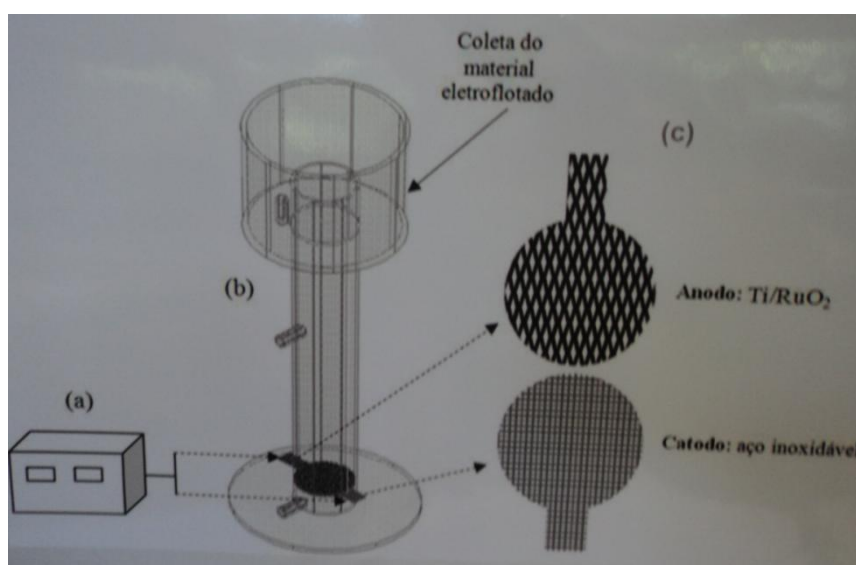


Figura 11 – Esquema da célula de eletroflotação, onde (a) é uma fonte contínua, (b) é a célula de eletroflotação/eletro-oxidação e (c) corresponde aos eletrodos. (Da Cruz *et al.*, 2013)

Dois fenômenos de remoção acontecem em paralelo na coluna:

- 1) A eletroflotação;
- 2) A eletro-oxidação

Neste trabalho esse dois fenômenos foram estudados de forma conjunta e separada.

As Figuras 12 e 13 mostram o efluente na coluna antes do processo e após 30 minutos de eletroflotação/eletro-oxidação sob 4,5 V.



Figura 12 – Célula de eletroflotação/eletro-oxidação com efluente gerado em tanques de armazenamento de petróleo, antes da aplicação de uma diferença de potencial.



Figura 13 – Célula de eletroflotação/eletro-oxidação com efluente gerado em tanques de armazenamento de petróleo, após 30 min sob 4,5 V.

Como pode ser visto na Figura 13, durante o processo é formada uma espuma estável, acompanhada de uma borra escura que têm essa coloração devido à oxidação de matéria orgânica. Essa espuma e a borra podem ser melhor observadas na Figura 14.



Figura 14 – Espuma e borra geradas no processo de eletroflotação/eletro-oxidação, após 30 min de ensaio sob 4,5 V

Utilizou-se aço inox como catodo e titânio revestido com óxido de rutênio como anodo. A escolha foi baseada em dados da literatura devido a grande capacidade de oxidação de matéria orgânica desse anodo em meio salino. Os eletrodos acoplados na parte inferior da coluna foram conectados a uma fonte de tensão e, realizaram-se experimentos em batelada variando a tensão em 2,5, 3,5, 4,5 e 5,5 V. A cada 10 minutos foi coletada uma pequena quantidade de amostra do efluente para a análise da DQO. A duração total de cada ensaio de eletroflotação em uma tensão específica foi de 50 minutos. Os experimentos foram realizados sob temperatura ambiente.

Alguns testes foram realizados em coluna semelhante à apresentada na Figura 10, porém com maior diâmetro. Estes testes tiveram como finalidade comparar a eficiência de remoção de DQO entre dois sistemas com diâmetro interno da coluna diferente.

4.5. Eficiência de remoção

A eficiência do processo de eletroflotação/eletro-oxidação foi analisada em termos de percentual de remoção de DQO ($\%DQO_{removido}$), calculado pela equação a seguir:

$$\%DQO_{removida} = \left(1 - \frac{DQO_{solução\ tratada}}{DQO_{inicial}} \right) \times 100 \quad (30)$$

Onde $DQO_{solução\ tratada}$ e $DQO_{inicial}$ correspondem ao valor de DQO após o tratamento por eletroflotação/eletro-oxidação e ao valor de DQO antes do tratamento, respectivamente.

4.6. Eficiência de corrente e consumo energético

Para o cálculo de eficiência de corrente (EC) e consumo energético (CE) foram utilizadas as seguintes equações, conforme Comninellis e Pulgarin (1991):

$$EC = \frac{[(DQO_0 - DQO_t)]}{8It} \quad (31)$$

$$CE = \frac{UIt}{1000V} \quad (32)$$

Onde F é a constante de Faraday, V é o volume da amostra (L para EC e m³ para CE), I é a corrente (A), t é o tempo (h), U é a tensão aplicada (V), DQO_0 é a Demanda Química de Oxigênio no início do processo e DQO_t é a Demanda Química de Oxigênio após um tempo t de operação.

4.7. Separação flotação x eletro-oxidação

Na segunda etapa deste trabalho foram efetuados experimentos para quantificar separadamente a contribuição da eletroflotação e da eletro-oxidação durante a remoção de DQO. Coletou-se uma pequena quantidade de efluente da saída lateral da coluna (sem contato com a espuma formada na superfície do líquido) após 10, 20, 30, 40 e 50

minutos de tratamento sob diferenças de potencial de 3,5, 4,5, e 5,5 V. Nesse volume obteve-se, após análise, o percentual de DQO que restou na solução após o tratamento simultâneo por eletroflotação e eletro-oxidação em cada intervalo (%DQO_{solução tratada}). Ao fim de cada ensaio, o efluente tratado permaneceu em repouso na coluna por 24 horas, visando a decantação da espuma. Após decantação, as espécies contidas na espuma misturaram-se à solução. Logo, o percentual de DQO desta segunda amostra representa a concentração do efluente após tratamento por eletroflotação e eletro-oxidação, acrescido da DQO contida na espuma (DQO_{solução tratada + espuma}).

Para se obter o percentual de DQO que foi removido apenas por flotação, ou seja, que estava contido na espuma (%DQO_{flotação}), utilizou-se a Equação (43):

$$\%DQO_{flotação} = \%DQO_{solução tratada + espuma} - \%DQO_{solução tratada} \quad (33)$$

O percentual de DQO que foi removida por eletro-oxidação e por eletroflotação simultaneamente foi calculada da seguinte forma:

$$\%DQO_{eletro-oxidação+eletroflotação} = 1 - \%DQO_{solução tratada} \quad (34)$$

O percentual de DQO removido por eletro-oxidação (%DQO_{eletro-oxidação}) pôde, então, ser encontrado pela diferença entre o percentual de DQO removido por eletroflotação e eletro-oxidação simultaneamente (%DQO_{eletro-oxidação+eletroflotação}) e o percentual que foi removido apenas por flotação (%DQO_{flotação}):

$$\%DQO_{eletro-oxidação} = \%DQO_{eletro-oxidação+eletroflotação} - \%DQO_{flotação} \quad (35)$$

4.8. Cinética da Reação de Oxidação

Segundo Palanivelu e Rajkumar (2004), na oxidação indireta a taxa de remoção de DQO é proporcional à concentração do poluente e à concentração de cloro/hipoclorito. A equação abaixo mostra a cinética para a remoção de DQO:

$$-\frac{d}{dt}[DQO] = k[DQO][Cl_2] \quad (36)$$

Durante a eletrólise, cloreto é convertido a cloro e/ou hipoclorito, dependendo do pH, que após oxidar a matéria orgânica serão novamente reduzidos a íon cloreto. O processo, então, se repete rapidamente e, por isso, a concentração de cloro/hipoclorito é considerada constante e assume um modelo de pseudo primeira-ordem, conforme a equação abaixo:

$$-\frac{d}{dt}[DQO] = k'[DQO] \quad (37)$$

Com a integração, tem-se:

$$\ln \frac{[DQO]_t}{[DQO]_0} = -k't \quad (38)$$

Assim, pôde-se determinar os valores das constantes cinéticas a partir da inclinação da reta obtida nos gráficos de $\ln [DQO]_t / [DQO]_0$ pelo tempo.

4.9. Cinética de flotação

Puget *et al.* (2003) ao investigarem inúmeros trabalhos na literatura, compararam a flotação com uma reação química de primeira ordem:



Assim, pode-se utilizar a Equação (53) para que a taxa de partículas flotadas seja determinada:

$$\frac{dC}{dt} = -k.C \quad (40)$$

Onde C é a concentração das espécies, que pode ser dada em termos de DQO, k é a constante cinética da flotação e n é a ordem.

Partindo da Equação (53), obtem-se a Equação (54):

$$-\ln\left(\frac{C}{C_i}\right) = k_{\text{flotação}} \cdot t \quad (41)$$

Outros modelos cinéticos são utilizados para tratar dados de flotação ou eletroflotação. Os utilizados neste trabalho foram o de Garcia-Zuñiga (Yianatos, 2005) e o de Klimpel (Sepulveda & Gutierrez, 1986), conforme as Equações (55) e (56), respectivamente:

$$R = R_{\text{infinito}} (1 - e^{-kt}) \quad (42)$$

$$R = R_{\text{infinito}} \left\{ 1 - \left(\frac{1}{kt} \right) \cdot [1 - e^{-kt}] \right\} \quad (43)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do efluente

As amostras utilizadas nessa pesquisa foram cedidas pelo terminal marítimo Almirante Barroso (Tebar/Transpetro), localizado em São Sebastião, São Paulo. O efluente é oriundo dos processos de armazenamento e transporte de petróleo e derivados e suas características iniciais são mostradas na Tabela VI:

Tabela V - Características iniciais do efluente utilizado

| Parâmetro | Valor |
|---|--------------|
| DQO (mg.L ⁻¹) | 1178 |
| pH | 7,57 |
| Condutividade (mS.cm ⁻¹) | 60,33 |
| Concentração de cloreto (mg.L ⁻¹) | 96486 |

O elevado valor de DQO é justificado pela grande quantidade de contaminantes orgânicos. A alta condutividade tem relação com a concentração de cloreto, bastante significativa. Condutividades elevadas podem reduzir a tensão aplicada na célula devido à diminuição da resistência ôhmica do efluente eletrolítico. Além disso, em eletroflotação a salinidade promove uma diminuição no tamanho de bolhas dos gases formados, se comparado com processos onde a polpa ou solução possuem pouca ou nenhuma salinidade. A velocidade de ascensão das bolhas de pequeno diâmetro é baixa, tornando maior a possibilidade de colisão com gotículas de óleo e particulados orgânicos, devido ao seu maior tempo de residência na coluna, melhorando, desta forma, a remoção de carga orgânica.

5.2. Fatores que afetam a eficiência do processo de eletroflotação/eletro-oxidação

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, porém os dados obtidos apresentaram diferenças menores que 5 %, não necessitando de tratamento estatístico para mostrar a dispersão.

5.2.1. Efeito do pH

As Figuras 15 e 16 mostram como varia a remoção de DQO à medida que se altera o pH do efluente:

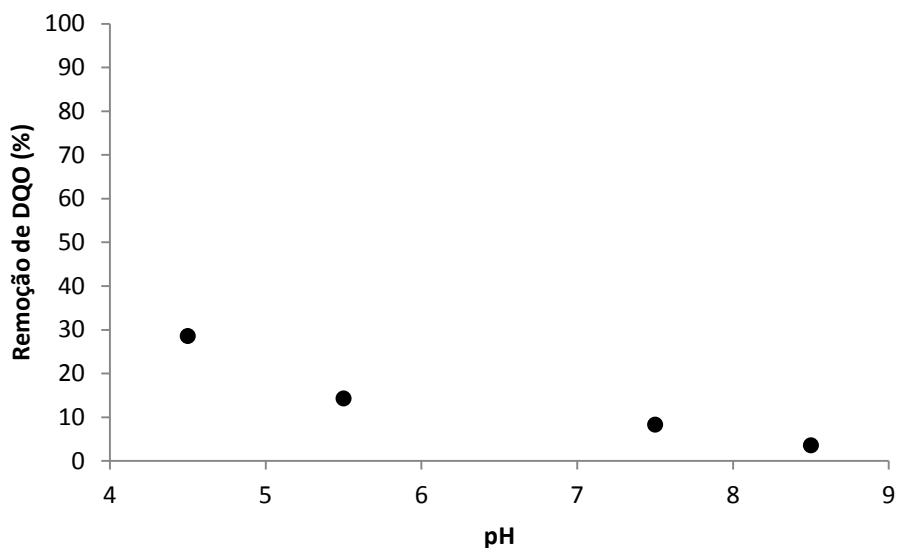


Figura 15 – Influência do pH na remoção de DQO de efluente da indústria de petróleo após 10 minutos de eletroflotação a 3,5 V.

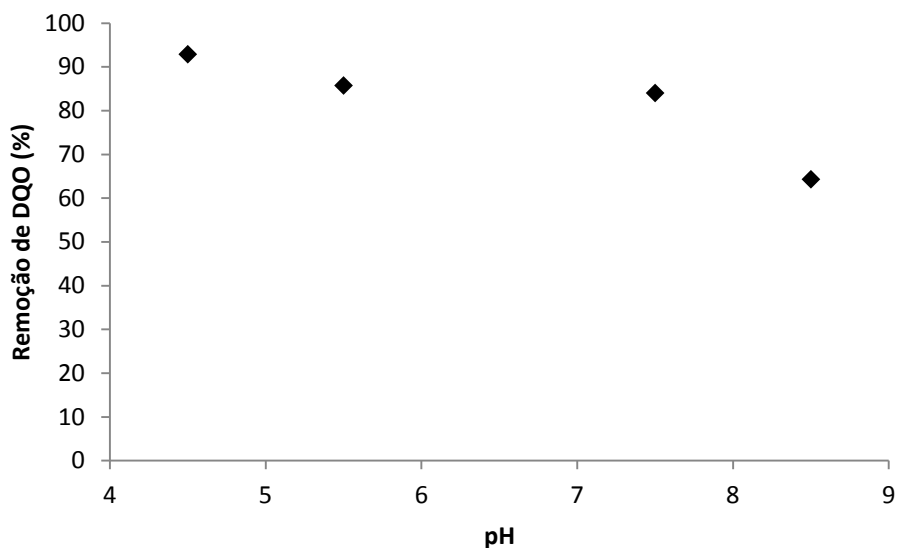


Figura 16 – Influência do pH na remoção de DQO de efluente da indústria de petróleo após 50 minutos de eletroflotação a 5,5 V.

Como pode ser observado nas Figuras 15 e 16, o pH exerce influência bastante significativa durante o processo de remoção de DQO na eletroflotação. À medida que diminui-se o pH, tornando o meio aquoso mais ácido, maior é a remoção de DQO. Em contrapartida, quanto mais alcalino for o meio, ou seja, em maiores pH, menor é a remoção de DQO.

Nota-se que, em pH 4,5 e 50 minutos de eletroflotação a 5,5 V, a remoção de DQO pode chegar a aproximadamente 93 %, diferenciando-se do resultado adquirido em pH natural e nas mesmas condições, no qual obteve-se uma remoção de 84 %. Em pH 8,5, a remoção de DQO cai para cerca de 64,3 %. Aplicando-se uma tensão de 3,5 V durante 10 minutos de operação, a remoção de DQO alcança 29 % no menor valor de pH estudado e cai para cerca de 3,6 % em condições alcalinas.

A influência negativa do aumento de pH tem relação com os processos de eletro-oxidação e de flotação que ocorrem em paralelo.

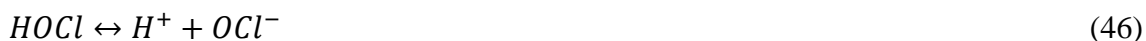
Em relação a eletro-oxidação, sabe-se que durante a eletrólise, o cloreto presente no meio é oxidado a cloro molecular, conforme mostrado abaixo:



Nas proximidades do eletrodo, cloro dissolvido reage com a água formando principalmente ácido hipocloroso:



O ácido hipocloroso, conforme as condições, pode se dissociar, formando íon hipoclorito:



A reação acima é dependente do pH. Pivali & Kato (2005) afirmam que em pH na faixa alcalina há predominância de íon hipoclorito (instável e mais ativo), enquanto que em pH na faixa ácida, há maior concentração de ácido hipocloroso (estável e menos ativo). A distribuição dessas espécies com a variação do pH foi estudada experimentalmente e pode ser observada na Figura 15:

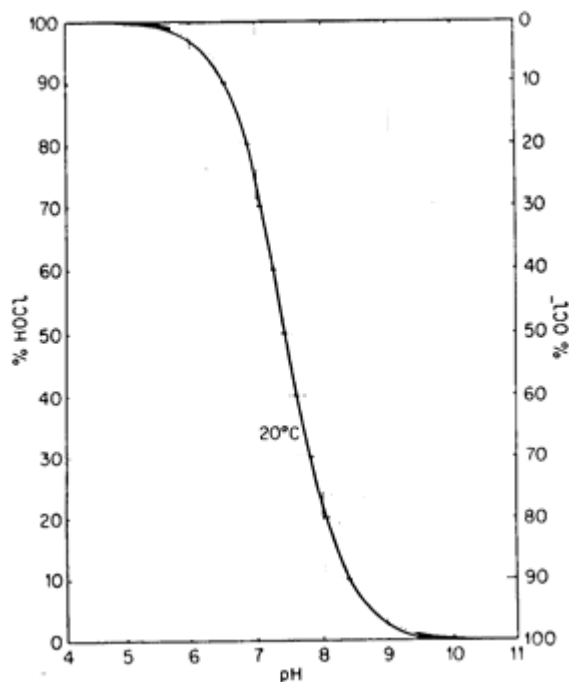


Figura 17 – Efeito do pH na distribuição do ácido hipocloroso e íon hipoclorito em água (Pivali & Kato, 2005 - modificado).

O ácido hipocloroso possui um poder de oxidação de matéria orgânica superior ao íon hipoclorito, já que apresenta maior potencial de oxidação.

Há outros fatores que atribuem um maior poder oxidante ao ácido hipocloroso em relação ao íon hipoclorito. Um deles é a ausência de carga elétrica. A oxidação de compostos orgânicos é dada através da ruptura de ligações duplas. O aspecto neutro das moléculas de ácido hipocloroso facilita o ataque ao substrato orgânico. A carga negativa do íon hipoclorito apresenta-se como um obstáculo à reação.

Outro fator foi observado por Jacobs & Peralta-Zamora (2011), baseado em Osugi *et al.* 2009. Eles afirmam que, em meio ácido há maior adsorção de cloreto, resultando em radicais livres clorados com elevado poder oxidante.

Em relação à flotação, a maior remoção de DQO em condições ácidas está relacionada ao tamanho de bolhas geradas. Quanto menor a bolha, maior a remoção. Estudos mostram que na eletroflotação, obtém-se bolhas de oxigênio de diâmetros menores em pH baixo. Já as bolhas de hidrogênio são menores em pH neutro. Logo, a faixa de pH para se obter maior eficiência na remoção está abaixo da neutra, pois não há diminuição de diâmetro de bolhas no meio básico.

5.2.2. Efeito da diferença de potencial

As Figuras 18 e 19 mostram como a diferença de potencial aplicada interfere na remoção de DQO:

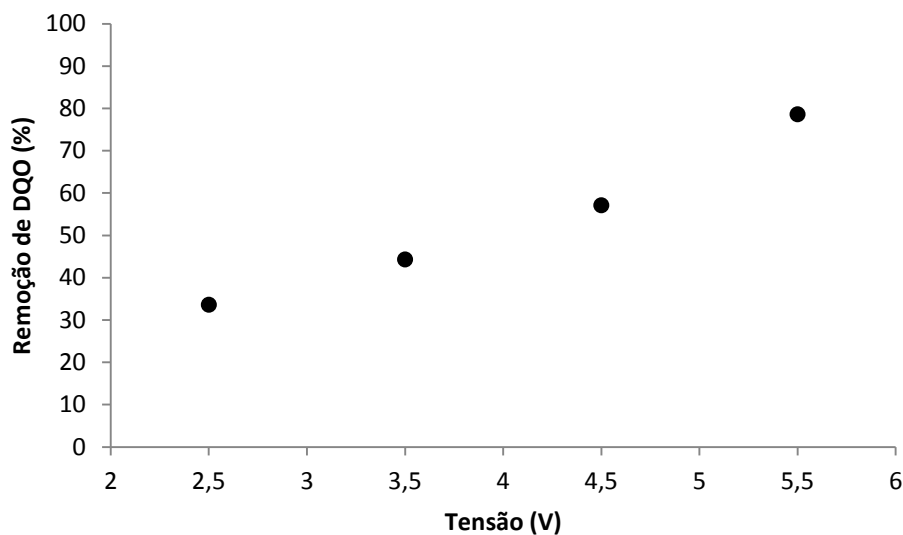


Figura 18 – Efeito da diferença de potencial na remoção de DQO após 30 minutos de eletroflotação/eletro-oxidação.

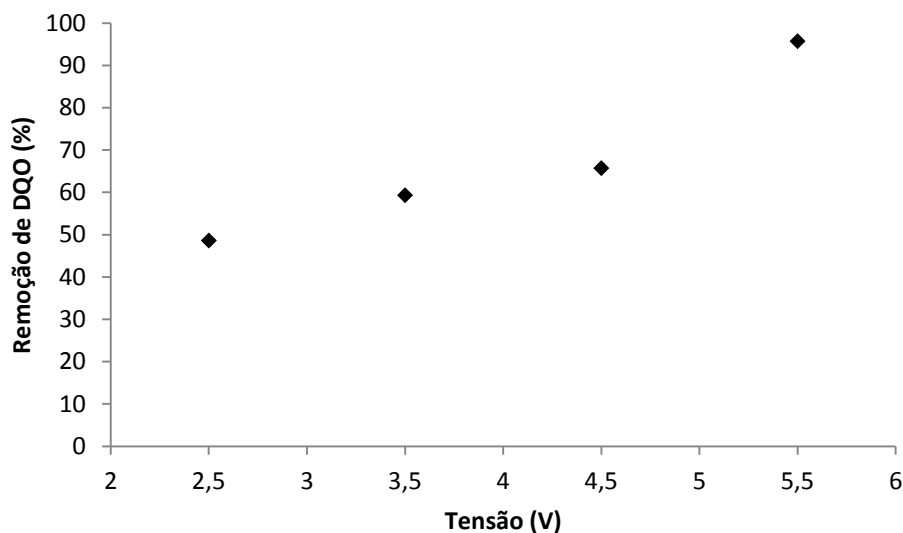


Figura 19 – Efeito da diferença de potencial na remoção de DQO após 50 minutos de eletroflotação/eletro-oxidação.

A diferença de potencial é uma grandeza bastante importante na análise da eficiência da eletroflotação, estando diretamente ligada à densidade de corrente.

Pelos dados das Figuras 18 e 19, observa-se que ao longo de 30 minutos de eletroflotação e aplicando-se diferenças de potencial de 2,5, 3,5, 4,5 e 5,5 V obteve-se remoções de DQO em torno de 34, 44, 57 e 79 %, respectivamente. Da mesma forma, para 50 minutos de eletroflotação foram atingidas remoções de 49, 59, 66 e 84 %.

O aumento da diferença de potencial é um fator positivo à degradação de matéria orgânica. Quanto maior a diferença de potencial aplicada, maior será a remoção de DQO.

Ao ser elevada a diferença de potencial, há também um aumento da densidade de corrente. Conseqüentemente, aumenta-se a taxa de geração de bolhas de hidrogênio, oxigênio e cloro na superfície dos eletrodos, aumentando-se as chances de que as partículas orgânicas e as gotículas de óleo colidam com as bolhas de gás e cheguem à superfície na espuma. Além disso, o aumento da tensão, e conseqüentemente da densidade de corrente, possibilita a formação de bolhas de menor diâmetro. Bolhas pequenas são mais homogêneas, mais estáveis, permanecem por mais tempo e de maneira mais uniforme no sistema, o que amplia a probabilidade de aderência da partícula com a bolha.

Em relação à eletrólise, o aumento da tensão aplicada elevará a produção de espécies oxidantes, devido às maiores taxas de reação na superfície do eletrodo. Essas espécies, que englobam tanto o radical hidroxila, quanto compostos de cloro, que são os principais responsáveis pelo processo de oxidação indireta das substâncias orgânicas presentes.

5.2.3. Efeito do tempo

O tempo é uma grandeza que exerce influência bastante significativa em experimentos voltados à remoção de impurezas em efluentes industriais e urbanos.

Para todos os experimentos realizados, comprovou-se que quanto maior o tempo de eletroflotação, maior a remoção de carga orgânica e, conseqüentemente, de DQO.

Um tempo maior de eletroflotação garante que os contaminantes em solução permaneçam por um maior período expostos à ação das bolhas ascendentes. Isso faz com que mais moléculas sejam arrastadas, havendo maior remoção de DQO. Há casos em que o tempo é prejudicial à flotação, contribuindo para a desestabilização da

espuma, recontaminando a amostra. Todavia, este fato não foi observado durante o maior tempo utilizado, 50 minutos.

Quanto maior o tempo de processo, maior será a geração de espécies oxidantes que atuam na oxidação indireta de compostos orgânicos, ou seja, mais contaminantes serão eliminados por oxidação eletroquímica. Além disso, como pode ser observado na Figura 18, à medida que o tempo de experimento avança, o pH diminui. Com isso, em relação às espécies de cloro, a concentração de ácido hipocloroso se torna maior e, como já visto anteriormente, este ácido possui maior poder de oxidação de matéria orgânica em relação ao seu íon.

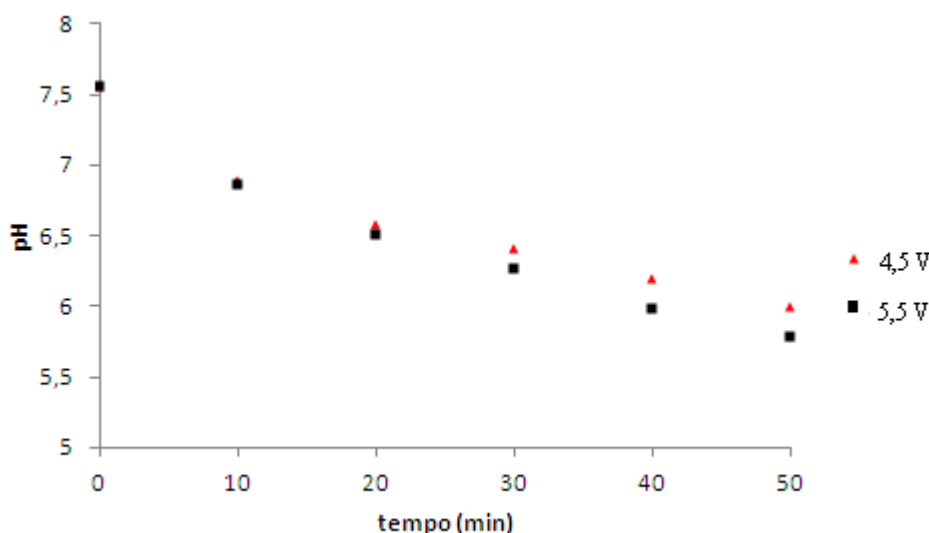


Figura 20 – Variação do pH ao longo do tempo em experimentos de eletroflotação com aplicação de diferenças de potencial de 4,5 e 5,5 V.

Nos dados mostrados nas Figuras 21 e 22 a seguir, em experimentos conduzidos sob diferença de potencial de 2,5 V foram obtidas remoções de DQO de 16,4, 22,9, 33,6, 42,1 e 48,6 % após 10, 20, 30, 40 e 50 minutos de eletroflotação, respectivamente. Aplicando-se uma diferença de potencial de 4,5 V e sob os mesmos tempos, as remoções de DQO atingiram 31,4, 44,3, 57,1, 61,4 e 65,7 %. Nota-se também que, após 30 minutos de operação, a taxa de redução de DQO diminui e possivelmente alcançaria um valor contante se tempos superiores fossem estudados. Tal fato pode estar relacionado ao decréscimo da eficiência de corrente causado pelo decréscimo da concentração de orgânicos complexos ao longo do tempo.

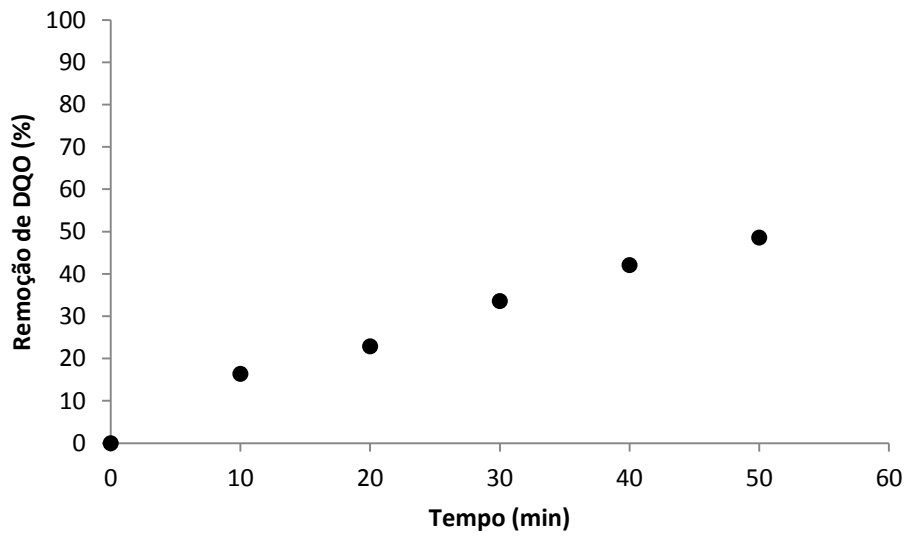


Figura 21 – Variação da remoção de DQO com o tempo de eletroflotação/eletro-oxidação aplicando-se 2,5 V no sistema.

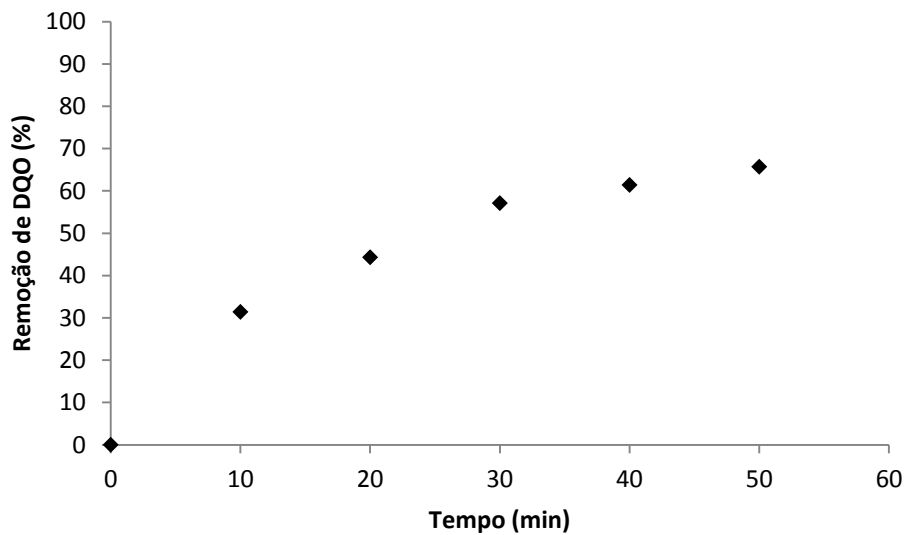


Figura 22 – Variação da remoção de DQO com o tempo de eletroflotação/eletro-oxidação aplicando-se 4,5 V no sistema.

5.2.4. Efeito do diâmetro da coluna

Para a verificação da influência do diâmetro da coluna na remoção de matéria orgânica por eletroflotação/eletro-oxidação foram realizados experimentos em coluna de acrílico, com diâmetro de 5,7 cm e, por isso, de menor área de eletrodos, e numa outra célula semelhante a coluna mencionada, mas com 10 cm de diâmetro e maior área de eletrodos.

Uma maior remoção de DQO foi observada no sistema com maior diâmetro. No sistema com diâmetro de 10 cm e aplicando-se 3,5 V pôde-se alcançar mais que o dobro do percentual de DQO removido com diâmetro de coluna de 5,7 cm, nas mesmas condições e após 10, 20, 30 e 40 minutos. Sob 4,5 V, a diferença entre o que foi removido nos dois sistemas diminuiu, mas a remoção com a utilização da coluna de maior diâmetro ainda continuou bastante superior. Neste caso, pôde-se chegar a quase 87 % de eliminação de DQO após apenas 40 minutos de tratamento e a consideráveis 43 % após 10 minutos, enquanto que na coluna de menor diâmetro, chegou-se a apenas 19,5 % em 10 minutos de tratamento e 48,4 % após 40 minutos.

As Figuras 23 e 24 mostram, detalhadamente, os resultados encontrados em cada célula utilizada:

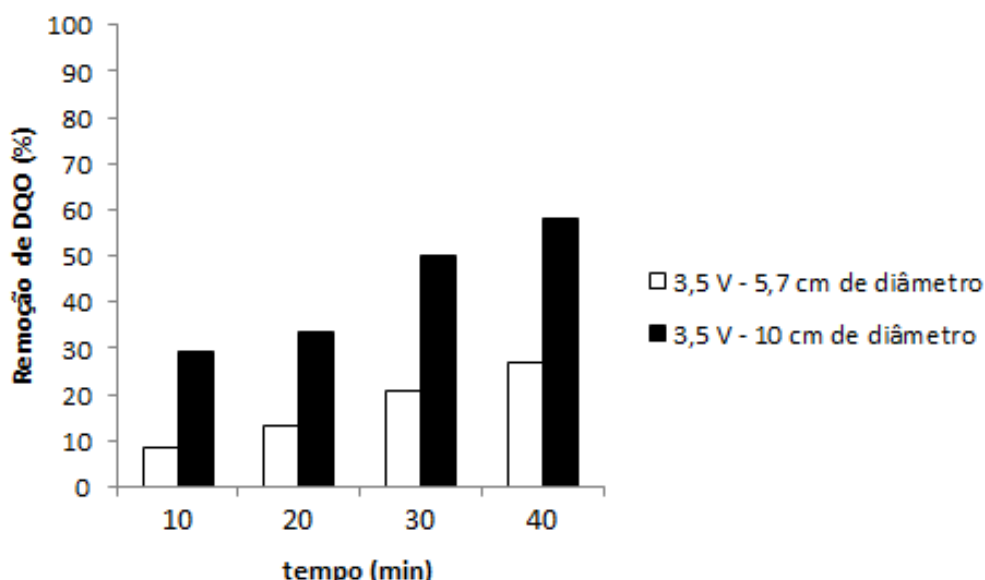


Figura 23 – Influência da área de eletrodo na remoção de DQO em colunas com eletrodos de 25,5 cm² e de 78,5 cm² após 10, 20, 30 e 40 minutos de tratamento e aplicando-se 3,5 V.

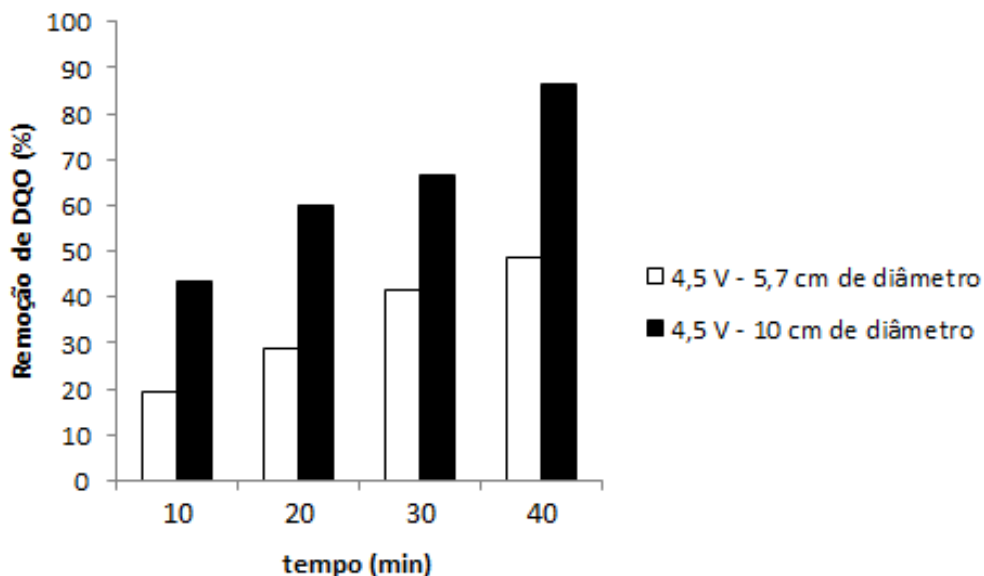


Figura 24 – Influência da área de eletrodo na remoção de DQO em colunas com eletrodos de 25,5 cm² e de 78,5 cm² após 10, 20, 30 e 40 minutos de tratamento e aplicando-se 4,5 V.

A maior área dos eletrodos, observada em colunas de maior diâmetro, aumenta a área reacional e a intensidade da corrente elétrica, possibilitando com que as reações de redução e oxidação ocorram em diversas regiões da superfície desses materiais. A maior área de eletrodos amplifica a transferência de carga. Foi verificado um aumento nos valores de corrente, a partir do aumento do fluxo de elétrons. Ao se utilizar a coluna de menor diâmetro, as correntes médias foram de 0,62 e 1,44 A para 3,5 V e 4,5 V, respectivamente. Na unidade com diâmetro de 10 cm, as correntes médias foram de 1,47 e 2,86 A. Com mais elétrons se deslocando e maiores correntes, mais bolhas e mais espécies oxidantes são geradas, havendo maior flotação de impurezas e mais oxidação indireta de substâncias orgânicas.

5.3. Eficiência de corrente e consumo energético

A eficiência de corrente (EC) e o consumo energético (CE) foram estudados nos experimentos realizados em coluna, alterando-se duas variáveis: o tempo e a tensão elétrica.

As figuras 25 e 26 mostram o comportamento da EC e do CE ao longo do tempo.

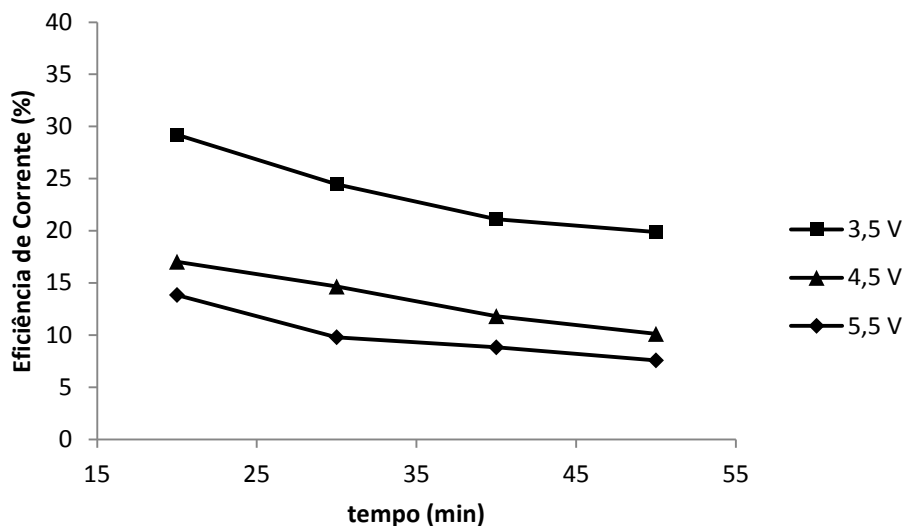


Figura 25 – Eficiência de corrente no processo de eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5, 4,5 e 5,5 V

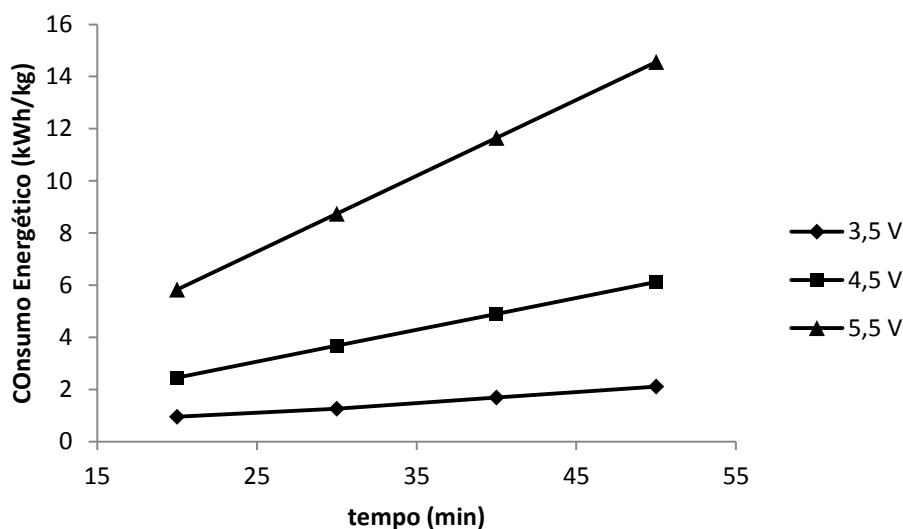


Figura 26 – Consumo energético no processo de eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5, 4,5 e 5,5 V.

Os baixos valores de eficiência de corrente ao longo de todos os experimentos são justificados pela rápida formação de compostos oxidantes derivados do cloro, como o hipoclorito. Estes compostos, embora participem do processo de oxidação indireta da matéria orgânica, consomem boa parte da corrente elétrica aplicada na célula. Além disso, a densidade de corrente aplicada leva à geração de oxigênio no anodo, o que também limita a utilização da corrente na remoção de compostos orgânicos.

À medida que o tempo aumenta, há um decréscimo da eficiência de corrente. Este fato está relacionado com a redução da concentração de compostos orgânicos na solução e/ou surgimento de compostos menos complexos oriundos da oxidação de compostos que existiam no início do processo. Tudo isso diminui a demanda de corrente elétrica necessária para a diminuição de DQO e a maior parte é irrelevante.

Ao se aumentar a tensão da célula, verifica-se que há uma degradação de compostos orgânicos mais rápida de modo que a oferta de reagente numa tensão elevada seja inferior ao de uma tensão mais baixa, num mesmo intervalo de tempo. Isso indica que menos corrente será utilizada para a redução de DQO do meio e mais corrente será desperdiçada. Logo, a eficiência de corrente será menor.

O consumo energético aumenta com a diminuição da eficiência de corrente. Com maior desperdício de corrente, mais energia é gasta para se manter o mesmo nível de remoção de DQO.

Os valores de eficiência de corrente e consumo energético para a remoção de DQO estão apresentados nas tabelas VII e VIII, respectivamente.

Tabela VI – Eficiência de Corrente na remoção de DQO para algumas diferenças de potencial aplicadas na célula.

| Tempo (min) | 2,5 V | 3,5 V | 4,5 V | 5,5 V |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 20 | 99,40 % | 29,20 % | 17,03 % | 13,84 % |
| 30 | 97,35 % | 24,44 % | 14,65 % | 9,79 % |
| 40 | 91,65 % | 21,12 % | 11,81 % | 8,82 % |
| 50 | 84,49 % | 19,88 % | 10,11 % | 7,57 % |

Tabela VII – Consumo Energético na remoção de DQO para algumas diferenças de potencial aplicadas na célula.

| Tempo (min) | 2,5 V | 3,5 V | 4,5 V | 5,5 V |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 20 | 0,12 | 0,95 | 2,45 | 5,83 |
| 30 | 0,18 | 1,26 | 3,68 | 8,74 |
| 40 | 0,24 | 1,69 | 4,90 | 11,65 |
| 50 | 0,30 | 2,11 | 6,12 | 14,56 |

5.4. Contribuição da eletrotação e da eletro-oxidação

Os resultados obtidos nos experimentos de quantificação da eletroflotação e da eletro-oxidação na remoção de DQO podem ser vistos nas Figuras 27 a 32:

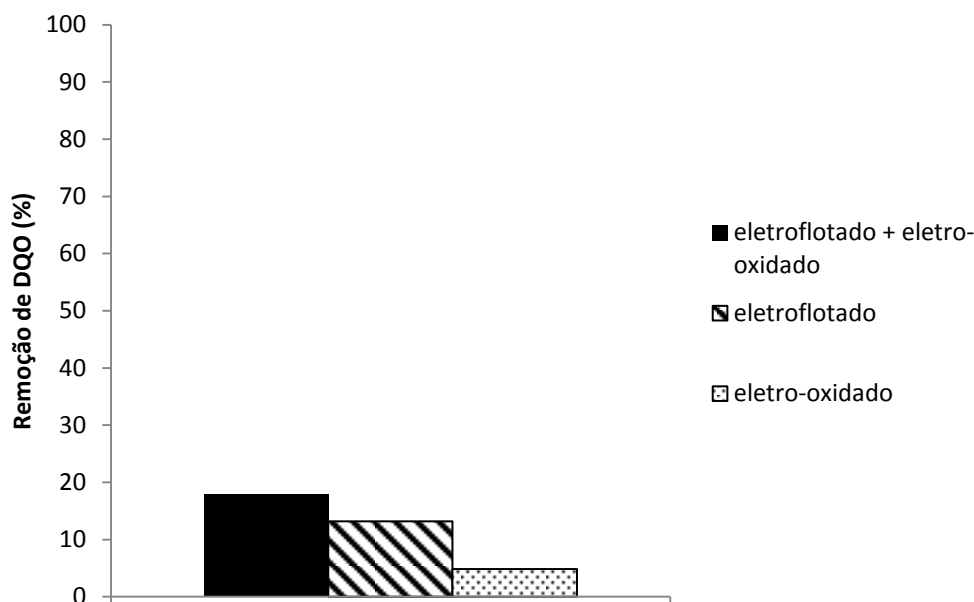


Figura 27 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio à 3,5 V.

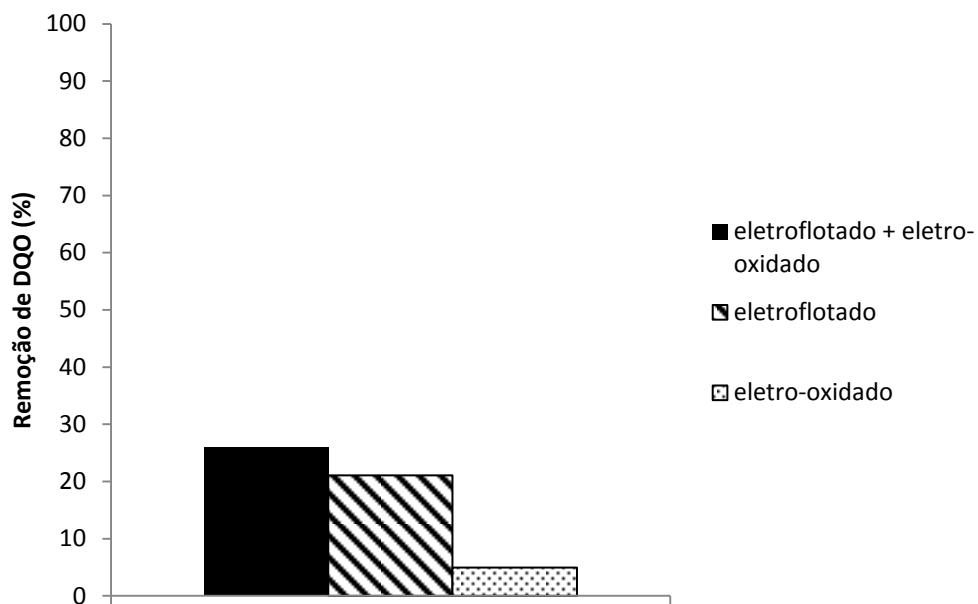


Figura 28 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio a 4,5 V.

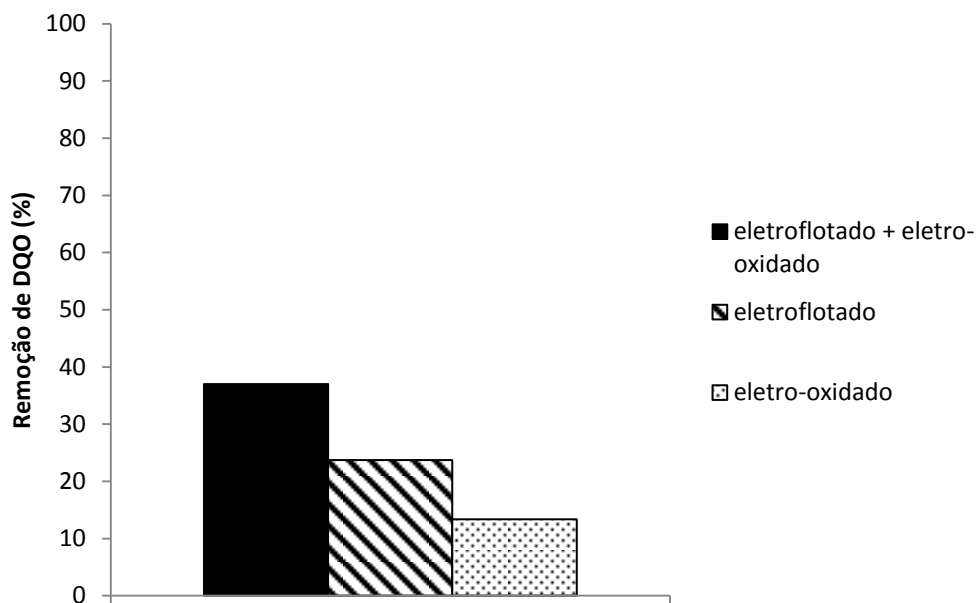


Figura 29 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 30 minutos de ensaio a 5,5 V.

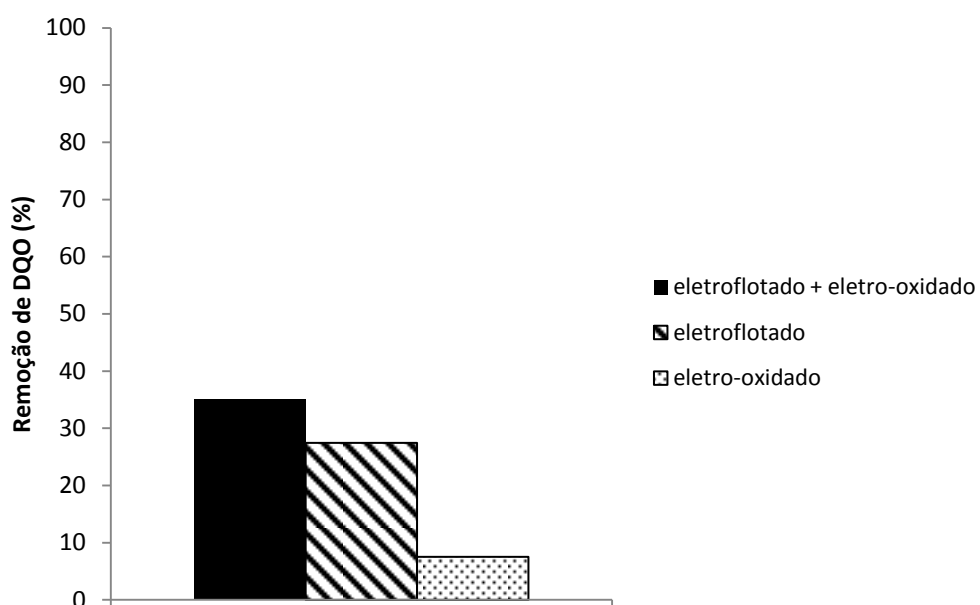


Figura 30 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 3,5 V.

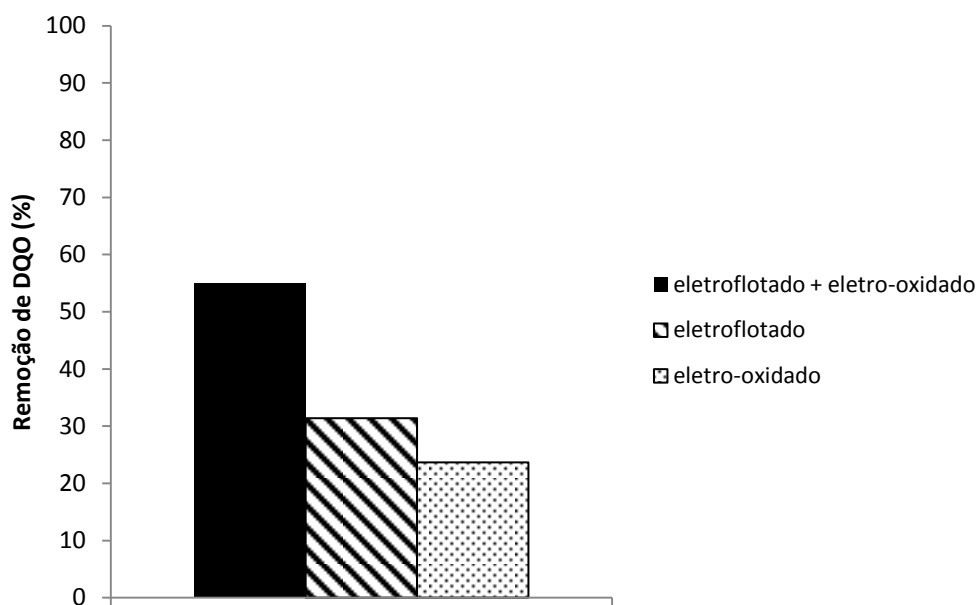


Figura 31 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 4,5 V.

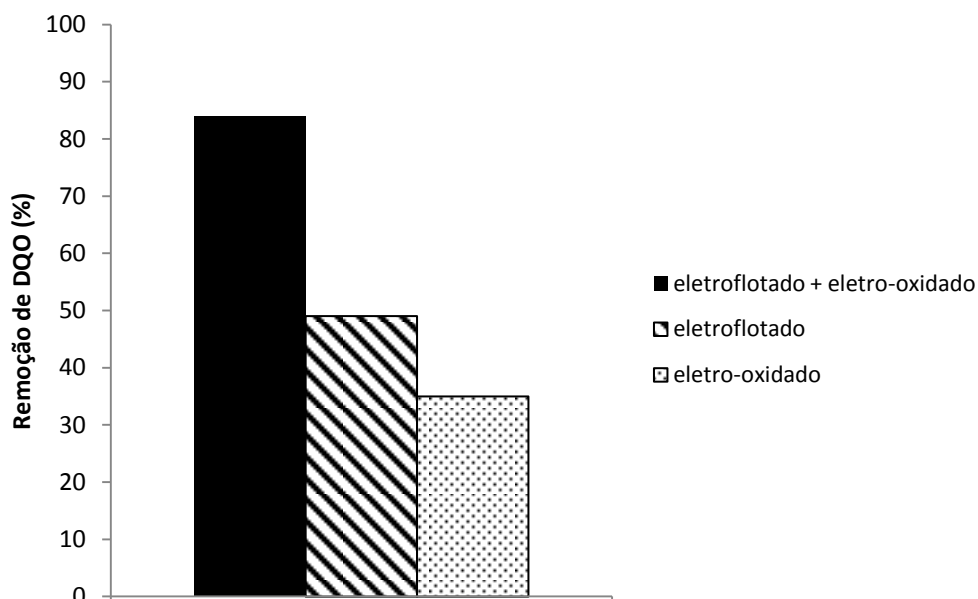


Figura 32 – Percentual de DQO removido por eletroflotação/eletro-oxidação, eletroflotação e eletro-oxidação, respectivamente, após 50 minutos de ensaio a 5,5 V.

A remoção de poluentes por duas ou mais técnicas eletroquímicas combinadas têm sido frequentemente discutida na literatura. Dentre os processos, o que mais se destaca é a eletrocoagulação/eletroflotação. Balmer *et al.*, 1986 e Chen *et al.*, 2000 estudaram a eletrocoagulação/eletroflotação para remoção de óleo em efluentes e obtiveram bons resultados. Jiantuan *et al.*, 2004 obteve uma remoção de DQO de 70 % ao tratar águas de lavanderia por eletrocoagulação combinada com a eletroflotação. Jian *et al.*, 2002 conseguiu uma remoção de DQO 20 % maior tratando água poluída por eletrocoagulação/eletroflotação, se comparada ao processo de eletrocoagulação convencional. Outras combinações também encontrada na literatura, mas em menor quantidade, é a aplicação simultânea da eletrocoagulação com a eletro-oxidação. Linares-Hernandez *et al.* (2010) estudaram a eletrocoagulação combinada com a eletro-oxidação para remover a turbidez em esgoto doméstico. Cotillas *et al.* (2013) estudaram a eletrocoagulação/eletro-oxidação para tratar água contaminada por esgoto urbano. Mahvi *et al.* (2011) inovou ao propor um sistema de tratamento por eletrocoagulação/eletroflotação/eletro-oxidação para a remoção de amônia e fosfato de efluentes sintéticos. O reator construído consistia em uma unidade voltada à oxidação eletroquímica e, uma unidade voltada para a separação utilizando eletrodos de alumínio,

ação inox e RuO₂/Ti. Foi possível remover 99 % de todo o fosfato em pH 6, 3 A, após 60 min de operação, com concentração inicial de fosfato de 50 mg.L⁻¹.

Processos que trabalham com eletro-oxidação e eletroflotação simultaneamente e em um mesmo estágio ainda são pouco abordados. Khelifa *et al.* (2013) estudaram um processo de eletro-oxidação e eletroflotação em uma única célula, visando a remoção de níquel ou cobre e EDTA. Eles adicionaram cloreto ao sistema para favorecer o processo de oxidação indireta. Numa razão molar de 0,6 EDTA/metálico, a remoção alcançada foi de 77 % para níquel e de 78 % para EDTA, e no sistema com cobre e EDTA, a remoção chegou a 89 % e 96 %, respectivamente.

Embora o meio salino, o sistema eletroquímico envolvido e a esperada formação de espécies oxidantes de cloro, Nahui *et al.* (2008), Bande *et al.* (2008) e Hosny (2006) desprezaram a oxidação eletroquímica e afirmaram que a remoção de compostos orgânicos ocorreu somente devido à eletroflotação. Nestes casos, a desconsideração é intencional e a remoção representa os dois fenômenos como um todo.

Apesar da existência de tecnologias eletroquímicas combinadas, de forma intencional ou não, a literatura não apresenta dados quantitativos referentes a contribuição isolada de cada processo envolvido. Um estudo com este objetivo apresenta-se viável e poderá contribuir para o projeto de equipamentos mais sofisticados e de maior eficiência.

Como pode ser observado nos dados dos gráficos acima, em todos os casos estudados o percentual de DQO removido somente por eletroflotação (removido pela ascensão dos orgânicos nas bolhas) foi maior que o de remoção por eletro-oxidação. Há vários fatores que podem ter possibilitado essa ocorrência. O primeiro deles pode estar relacionado com a composição do efluente. Por possuir uma variada quantidade de compostos orgânicos, de diferentes estruturas, torna-se mais difícil degradar essas moléculas do que flotá-las. Seria, então, necessário um tempo maior para que fossem obtidos resultados apreciáveis por eletro-oxidação. Outro motivo pode ser a formação de filmes poliméricos nos eletrodos. Feng e Li (2003) afirmam que a passivação da superfície do eletrodo pode ocorrer pela formação de produtos poliméricos durante a oxidação de compostos orgânicos. Esse problema pode ser reduzido com o aumento da densidade de corrente. Como as densidades utilizadas nesse estudo foram baixas, essa possibilidade não pode ser descartada para justificar a baixa remoção por eletro-oxidação. Um terceiro fator, pode ter relação com o anodo utilizado. Santos (2009) afirma que o titânio revestido com óxido de rutênio, apesar da grande resistência à

corrosão, apresenta baixo sobrepotencial para a geração de oxigênio e cloro – o que já é uma vantagem para a eletroflotação. Porém, esse baixo sobrepotencial reduz a atividade anódica durante a oxidação de compostos orgânicos, prejudicando a eficiência da eletro-oxidação.

5.5. Modelagem cinética da flotação

A fração de DQO removida pelas bolhas na eletroflotação foi determinada pelos modelos cinéticos de Garcia-Zuñiga e Klimpel. Nas Figuras 33 a 38, podem ser observados os gráficos que representam estes ajustes, bem como duas tabelas com os valores de parâmetros importantes.

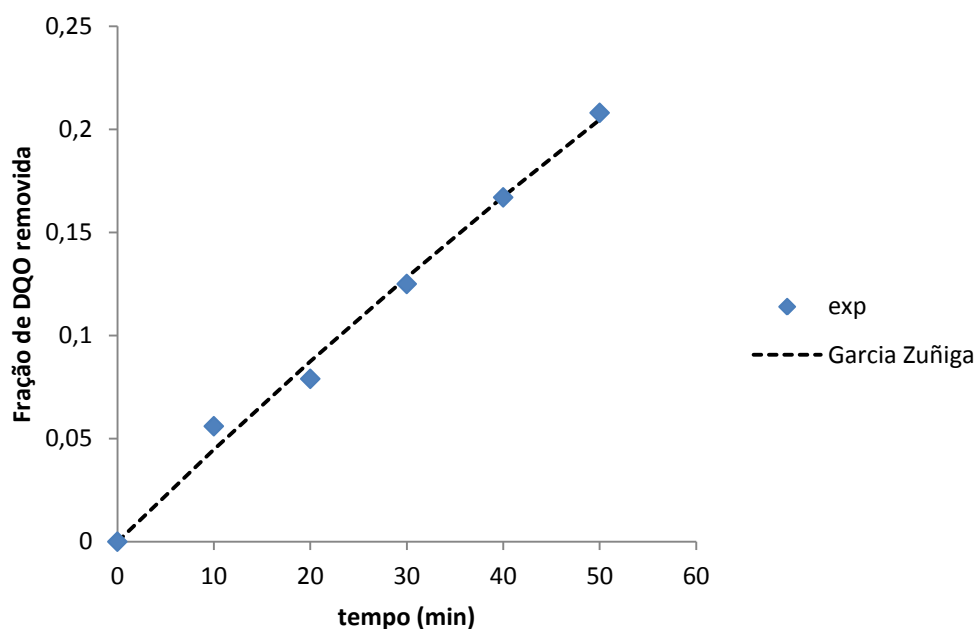


Figura 33 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 3,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

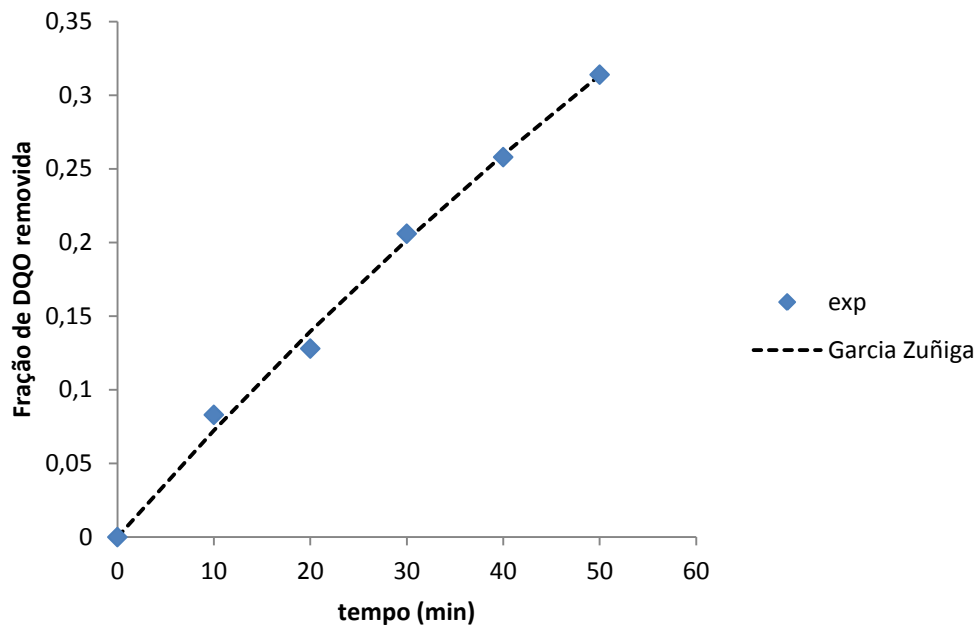


Figura 34 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 4,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

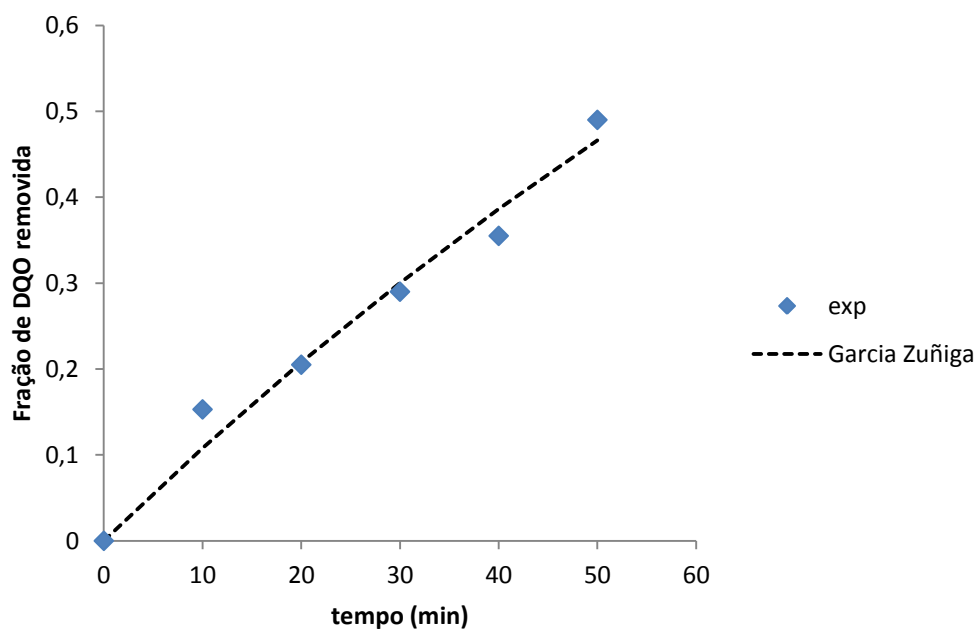


Figura 35 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 5,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

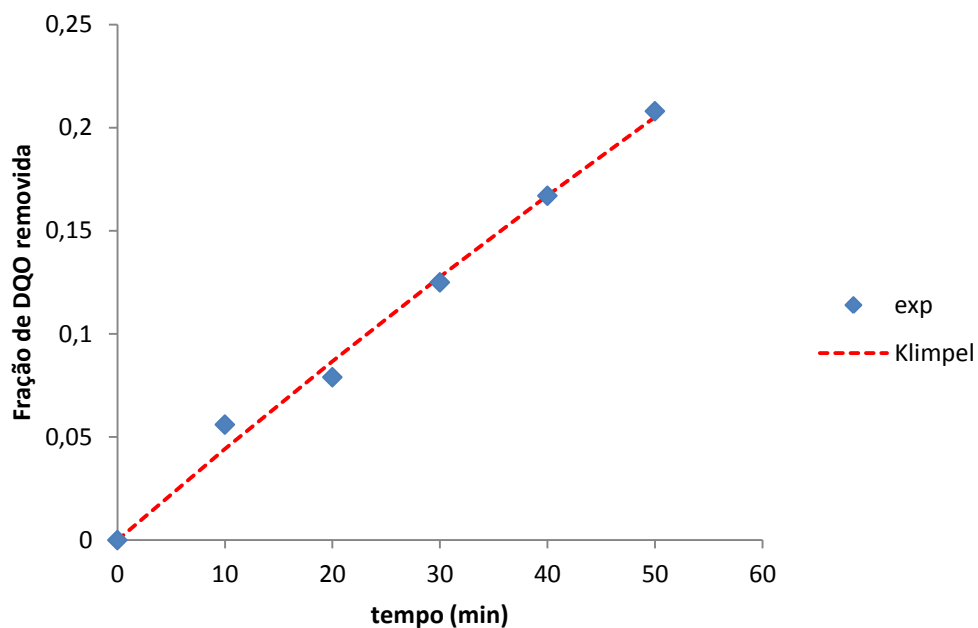


Figura 36 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 3,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

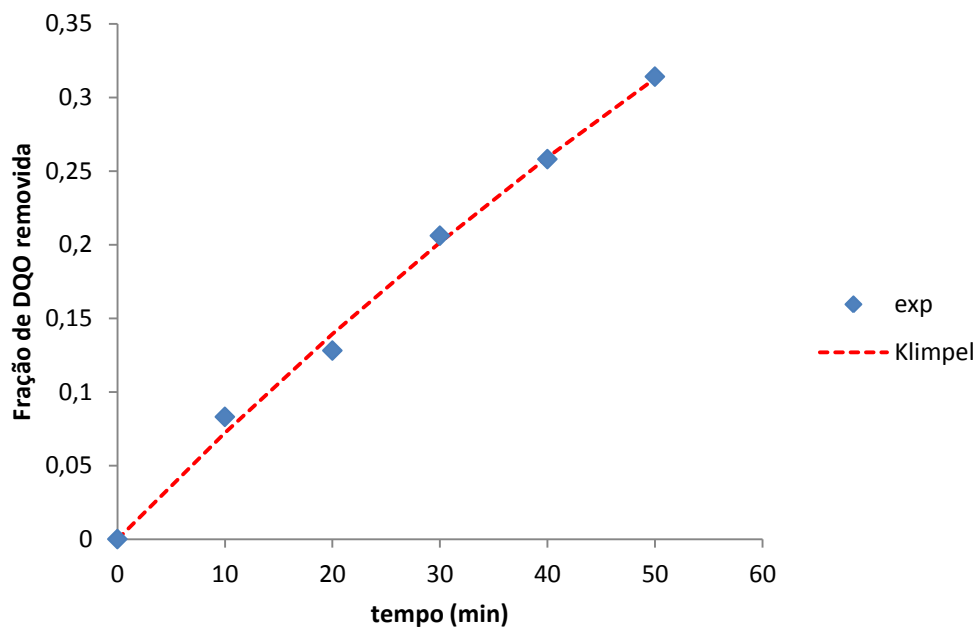


Figura 37 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 4,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

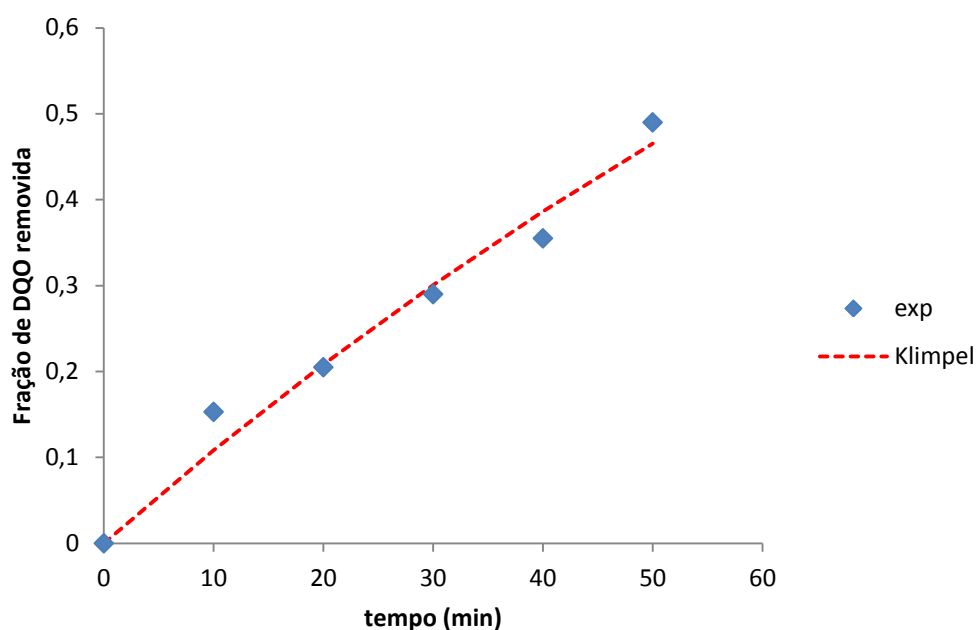


Figura 38 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação a 5,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

Tabela VIII – Parâmetros do ajuste cinético dos dados de eletroflotação ao modelo de Garcia-Zuñiga.

| Tensão | k | Sres | R ² | DVM (%) |
|--------|--------|---------|----------------|---------|
| 3,5 V | 0,0044 | 0,00022 | 0,992 | 5,87 |
| 4,5 V | 0,0074 | 0,00026 | 0,996 | 4,12 |
| 5,5 V | 0,0075 | 0,00371 | 0,976 | 8,03 |

Tabela IX – Parâmetros do ajuste cinético dos dados de eletroflotação ao modelo de Klimpel.

| Tensão | k | Sres | R ² | DVM (%) |
|--------|--------|---------|----------------|---------|
| 3,5 V | 0,0057 | 0,00021 | 0,987 | 6,88 |
| 4,5 V | 0,0115 | 0,00026 | 0,993 | 4,95 |
| 5,5 V | 0,0121 | 0,00370 | 0,956 | 9,67 |

Onde k é a constante de flotação, Sres é a soma dos resíduos, R² é o coeficiente de correlação e DVM é o desvio médio relativo, todos obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

Através da análise dos dados acima, pode-se afirmar que o modelo de Garcia-Zuñiga e o modelo de Klimpel se ajustam bem aos dados da cinética de remoção de DQO por eletroflotação. Todos os casos apresentaram coeficientes de correlação maiores que 0,98 e desvios médios relativos médios menores que 10 %, assegurando a reprodutibilidade do modelo, conforme Lomauro *et al.* (1985). Os dados calculados foram próximos aos experimentais. A qualidade dos modelos mostra a confiabilidade em utilizá-los para prever o comportamento cinético da remoção de DQO.

A remoção de DQO por eletroflotação pode ser atribuída à remoção de sólidos suspensos ou à precipitação de moléculas orgânicas dissolvidas. A literatura apresenta poucos trabalhos com a aplicação de modelos cinéticos de flotação na remoção de contaminantes orgânicos, sendo a maior aplicação encontrada em estudos de recuperação de metais. Maruganathan *et al.* (2004) utilizaram o modelo de Garcia-Zuñiga e de Klimpel, além de outros, na cinética de remoção de sólidos suspensos de efluentes da indústria de couro por eletroflotação. Os dois modelos ajustaram bem os dados, sendo encontrados valores de constante cinética para o modelo de Garcia-Zuñiga de 0,0077, 0,0081 e 0,0089 min^{-1} em densidades de corrente de 31, 46 e 62 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Apesar das condições diferentes, os valores encontrados são da mesma ordem de grandeza dos obtidos na Tabela IX.

5.6. Modelagem cinética do processo de eletroflotação/eletro-oxidação

Para efeitos comparativos, os dados removidos por eletroflotação/eletro-oxidação também foram ajustados pelos modelos de Garcia-Zuñiga e de Klimpel, conforme mostram as Figuras 39 a 44. Pelos resultados dos dados abaixo, observa-se que ambos os modelos também ajustam adequadamente a cinética do processo de eletroflotação acoplado à eletro-oxidação. Pode-se determinar uma única constante cinética que descreve o processo como único.

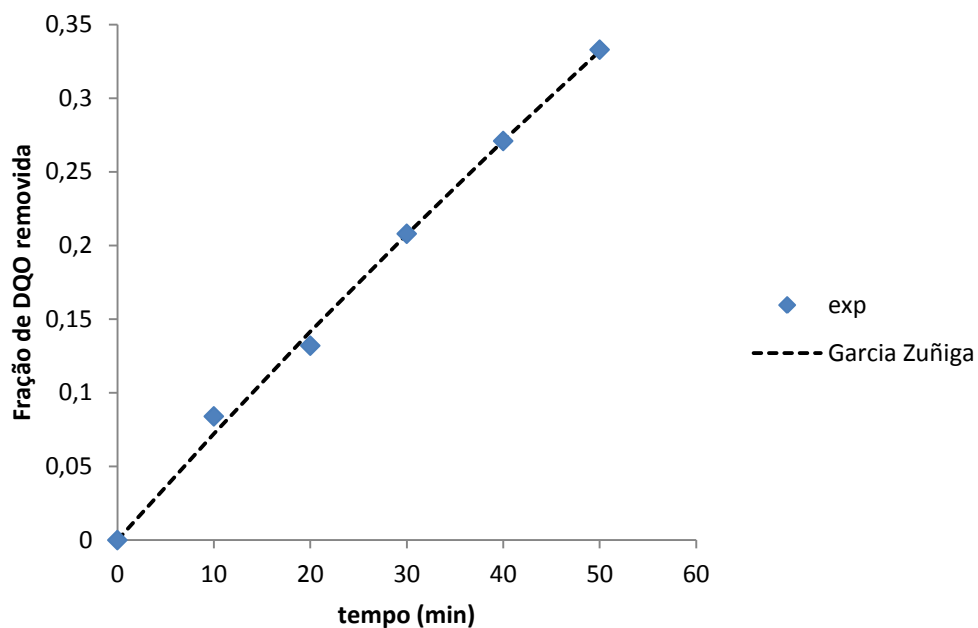


Figura 39 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

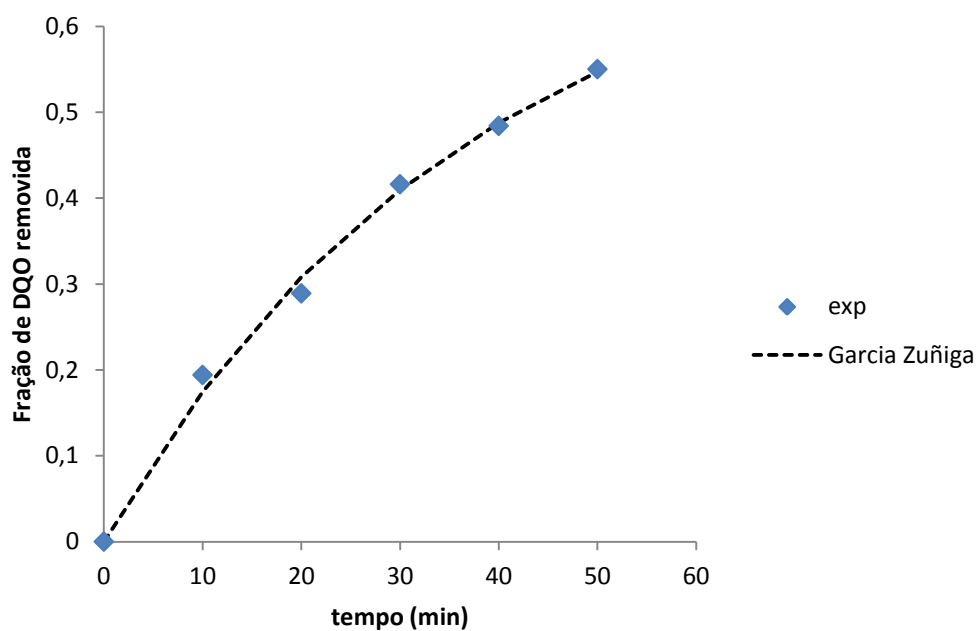


Figura 40 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 4,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

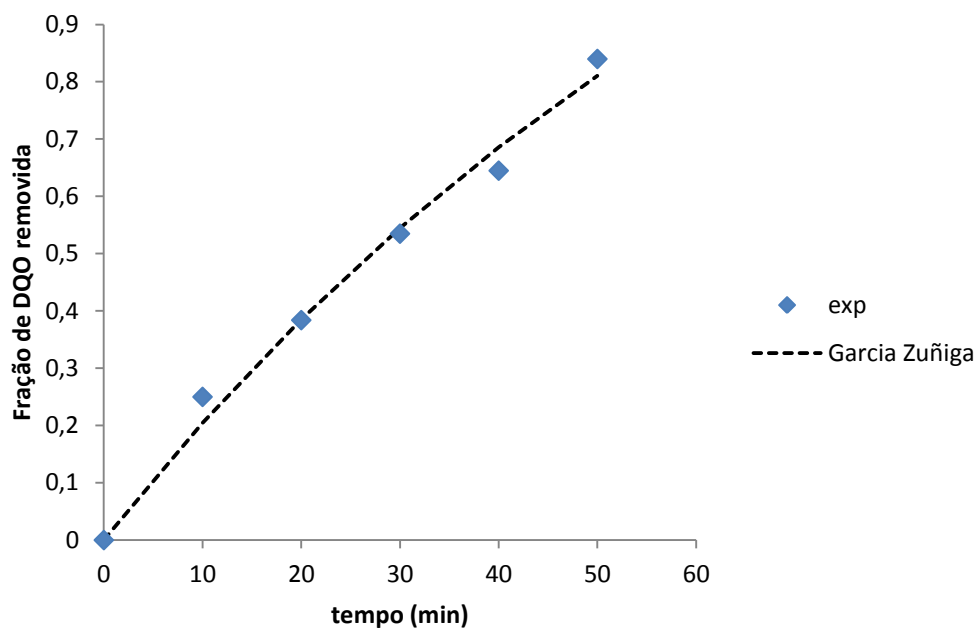


Figura 41 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 5,5 V, utilizando o modelo de Garcia-Zuñiga.

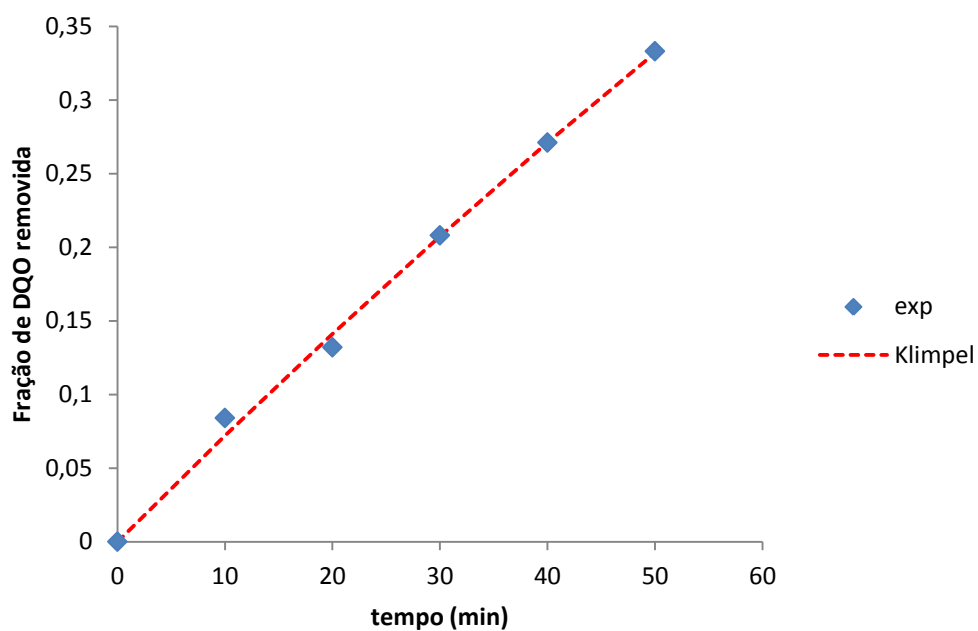


Figura 42 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 3,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

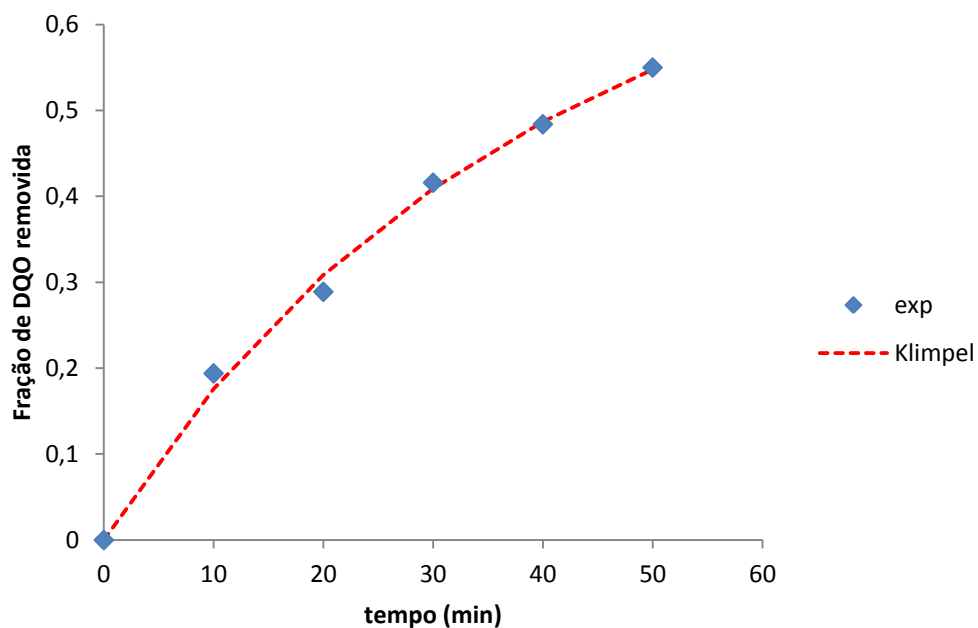


Figura 43 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 4,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

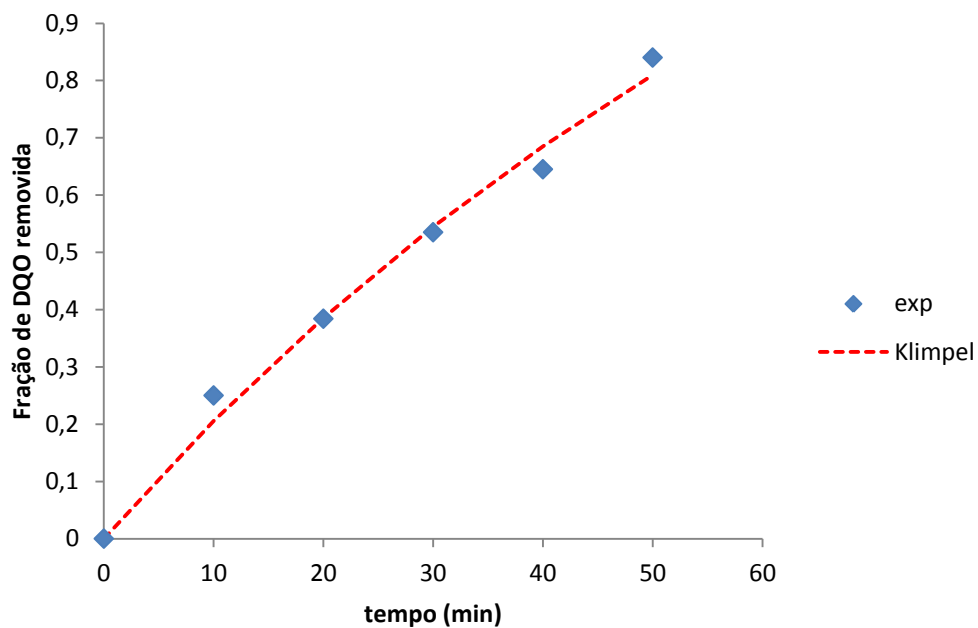


Figura 44 – Ajuste cinético dos dados de fração de DQO removida por eletroflotação/eletro-oxidação a 5,5 V, utilizando o modelo de Klimpel.

Tabela X – Parâmetros do ajuste cinético dos dados da remoção por eletroflotação/eletro-oxidação ao modelo de Garcia-Zuñiga.

| Tensão | k | Sres | R ² | DVM (%) |
|--------|--------|---------|----------------|---------|
| 3,5 V | 0,0043 | 0,00022 | 0,997 | 3,61 |
| 4,5 V | 0,0269 | 0,00079 | 0,996 | 3,22 |
| 5,5 V | 0,0124 | 0,00470 | 0,990 | 5,02 |

Tabela XI– Parâmetros do ajuste cinético dos dados removidos por eletroflotação/eletro-oxidação ao modelo de Klimpel.

| Tensão | k | Sres | R ² | DVM (%) |
|--------|--------|---------|----------------|---------|
| 3,5 V | 0,0063 | 0,00023 | 0,994 | 4,36 |
| 4,5 V | 0,0443 | 0,00076 | 0,991 | 3,73 |
| 5,5 V | 0,0196 | 0,00464 | 0,961 | 6,00 |

Onde k é a constante de flotação, Sres é a soma dos resíduos, R² é o coeficiente de correlação e DVM é o desvio médio relativo, todos obtidos pelo método dos mínimos quadrados.

5.7. Cinética da oxidação

As frações removidas apenas por eletro-oxidação foram modeladas conforme cinética de primeira ordem – Equação (51). Os valores das constantes cinéticas podem ser vistas na Tabela XIII.

Tabela XII: Dados cinéticos da remoção de DQO por eletro-oxidação em diferentes tensões.

| tensão | k | R |
|--------|--------|-------|
| 3,5 V | 0,0027 | 0,998 |
| 4,5 V | 0,0052 | 0,967 |
| 5,5 V | 0,0084 | 0,995 |

Observa-se que os valores das constantes cinéticas de eletro-oxidação, no geral, são menores que os das constantes cinéticas de flotação, mostradas nas Tabelas IX e X .

Logo, pode-se dizer que as reações de oxidação dos compostos orgânicos são mais lentas que o processo de eletroflotação, nas condições estudadas.

O modelo de primeira ordem ajustou bem os dados da cinética de remoção de DQO, assim como foi observado no trabalho de Palanivelu & Rajkumar (2004), no qual, os valores dos coeficientes de correlação também foram próximos a 1.

Nota-se que em maiores diferenças de potencial, maiores são as constantes de oxidação eletroquímica de DQO. Freitas (2006) observou para DQO e DBO, e Fia (2009) para DQO, que menores constantes de oxidação são obtidas quanto maior for a quantidade de espécies recalcitrantes. A aplicação de altas diferenças de potencial permite a quebra mais rápida de moléculas orgânicas, de forma que o meio possa ter espécies cada vez menos recalcitrantes. Isso causa um aumento da constante cinética, já que a degradação de matéria orgânica passa a ser maior.

6. CONCLUSÕES

O tempo de processo, a diferença de potencial, o pH, e o diâmetro da coluna interferem na eficiência de remoção de DQO durante o processo de eletroflotação/eletro-oxidação, nas condições estudadas. O pH foi a única variável cujo aumento de seu valor reduziu o percentual de matéria orgânica removida, enquanto as demais apresentaram melhora na remoção.

As condições ótimas para a remoção de DQO no sistema estudado são pH 4,5, tempo de 50 min e diferença de potencial de 5,5 V.

O estudo da contribuição da eletroflotação e da eletro-oxidação no processo mostrou-se eficiente e pode-se afirmar que há maior remoção de matéria orgânica por eletroflotação do que por eletro-oxidação. Sob baixas diferenças de potencial as diferenças entre as contribuições são maiores. Em sistemas eletrolíticos de soluções salinas, a contribuição da eletro-oxidação na degradação de matéria orgânica não pode ser desprezada. Após 50 minutos e sob 3,5 V aplicados na célula, a remoção por eletroflotação atingiu quase 30 %, enquanto que a remoção por eletro-oxidação atingiu menos de 10 %. Aplicando-se 5,5 V e após 50 minutos de operação, a contribuição da eletroflotação e da eletro-oxidação na remoção de DQO alcançou cerca de 50 e 37 %, respectivamente.

Os modelos de Garcia-Zuñiga e de Klimpel ajustaram bem os dados cinéticos de remoção de compostos orgânicos por eletroflotação. No mais, estes modelos também puderam ser utilizados para representar o processo como um todo, levando-se em consideração a remoção conjunta por eletroflotação e por eletro-oxidação. Os resultados foram bastante satisfatórios, porém, o modelo de Garcia-Zuñiga apresentou melhor desempenho, com coeficientes de correlação mais próximos de 1.

Pode-se obter as constantes cinéticas da reação de eletro-oxidação dos compostos orgânicos utilizando um modelo de primeira ordem. Os valores das constantes foram de 0,0027, 0,0052 e 0,0084 para 3,5, 4,5 e 5,5 V, respectivamente. Tais valores foram, no geral, menores que os das constantes de flotação obtidas pelos modelos e, com isso, é possível afirmar que a remoção por oxidação é mais lenta que por flotação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. “Review of technologies for oil and gas produced water treatment”. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, Issue 2-3, pp. 530-551, 2009.

ALKHUDHIRI, A.; DARWISH, N.; HILAL, N. “Produced water treatment: Application of air gap membrane distillation”. *Desalination*, v. 309, pp. 46-51, 2012.

BALMER, L.M.; FOUDES, A.W. “Separation oil from oil-in water emulsions by electroflocculation/electroflotation”. *Filtr Sep.* v .23, pp. 366-369, 1986.

BANDE, R.M.; PRASAD, B.B.; MISHRA, I.M.; WASEWAR, K.L. “Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation”. *Chemical Engineering Journal*. v. 34, pp. 503-509, 2007.

BARBOSA, I. L. *Avaliação de processos de separação por membrana para a geração de águas de reúso em um centro comercial*. Dissertação de mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

BELCHER, R., MACDONALD, A.M.G., PARRY, E. “On Mohr’s method for the determination of chlorides”. *Analytica Chimica Acta*. v .16, pp. 524-529, 1957.

BERGMANN, H.; KOPARAL, S. “The formation of chlorine dioxide in the electrochemical treatment of drinking water for disinfection”. *Electrochimica Acta*. v .50, pp. 5218-5228, 2005.

BOLTON, J. B.; BIRCHEN, K. G.; TUMAS, W., TOLMAN, C. A. “Figures of merit for technical development and application of advanced oxidation process”. *Journal of Advanced Oxidation Process Technologies*. v .02, 1995.

CABOT, P.L.; SIRÉS, I.; CENTELLAS, F.; GARRIDO, J.A.; RODRIGUEZ, R.M.; ARIAS, C.; BRILLHAS, E. “Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes”. *Electrochimica Acta*. v .52, pp. 75-85, 2006.

CAMPOS, J.C., BORGES, R.M.H., OLIVEIRA, A.M., NOBREGA, R., Sant’Anna, G.L. “Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes”. *Water Research*. v. 36, n. 01, pp. 95–104, 2002.

CASQUEIRA, R. G.; TOREM, M. L.; KOHLER, H. M. “The removal of zinc from liquid streams by electroflotation”. *Minerals Engineering*. v. 19, pp. 1388-1392, 2006.

CERQUEIRA, A.A.; MARQUES, M.R.C. “Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção”. *Química nova*. v. 34, n. 1, pp. 59-63, 2011.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. “Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation”. *Sep. Purif. Tecn.* v. 19, pp. 65-76, 2000.

CHEN, G. “Electrochemical technologies in wastewater treatment”. *Separation and Purification Technology*. v.1, n. 38, pp. 11-41, 2004.

CHERYAN, M., RAJAGOPALAN, N. “Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction”. *Journal of Membrane Science*. v.151, n.1, pp. 13–28, 1998.

CHOU, W.; WANG, C.; CHANG, C. “Comparison of removal of Acid Orange 7 by electrooxidation using various anod materials”. *Desalination*. v. 266, pp. 201-207, 2011.

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

COTILLAS, S.; LLANOS, J.; CAÑIZARES, P.; MATEO, S.; RODRIGO, M.A.; “Optimization of an integrated electrodesinfection/electrocoagulation process with Al bipolar electrodes for urban wastewater reclamation”. *Water Research*. v. 47, pp. 1741-1750, 2013.

CUI, Y. H.; LI, X. Y.; CHEN, G. “Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes”. *Water Research*. v. 1, n. 43, pp. 1968-1976, 2009.

DALLBAUMAN, L., SIRIVEDHIN, T. “Reclamation of produced water for beneficial use”. *Separation Science and Technology*. v. 1, n. 40, pp. 182-200, 2005.

DA SILVA, A.L.F. et al. “Processamento primário de petróleo”. *Universidade Petrobras*. p. 1-20. 2007.

DENG & ENGLEHARDT. “Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment”. *Waste Management*. v.27, pp. 380-388, 2007.

DE FARIA, D. C. *Reúso das correntes de efluentes aquosos em refinarias de petróleo*. Dissertação de mestrado, UFSC, 2004.

DE OLIVEIRA, R. C. G.; KHALIL, M. C. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Bol. Téc. Petrobrás* 43, nº 2, 129-136, Rio de Janeiro/RJ, 2000.

DE SOUZA, A. M. *Estudo para caracterização de quasicristal visando aplicação na indústria de petróleo no Brasil*. TCC. Fac. Capixaba de Nova Venécia. Nova Venécia/ES, 2011.

DESOUSA, S.R.; OLIVEIRA, K.F.; SOUZA, C.S.; KILIKIAN, B.V.; LALUCE, C. “Yeast flotation viewed as the result of the interplay of supernatant composition and cell-wall hydrophobicity”. *Colloid and Surfaces B: Biointerfaces*. v. 29, pp. 309-319, 2003.

DOS SANTOS, A. C.; DA CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I... MIRAPALLETA, A. “Tratamento de efluentes sintéticos da indústria de petróleo utilizando o método da eletroflotação”. *Anais do 4º PDPETRO*, 21-24, Campinas/SP, 2007.

FERNANDES, L. “Petróleo e gás natural”. *Perfil – Petróleo e gás natural*. Editora da UFMG. Belo Horizonte. 1, 36-50, 2005.

FIA, F. R. L. *Modelos de remoção de matéria orgânica e nutrientes de águas residuárias da suinocultura de sistemas alagados*. Tese de doutorado. UFV, Viçosa, 2009.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. “Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas”. *Química Nova*. v. 4, pp. 504-511, 2000.

FREIRE, D.D.C.; SANT’ANNA JR., G.L. “A proposed method modification for the determination of COD in saline waters”. *Environmental Technology*. v. 19, pp. 1243-1247, 1998.

FREITAS, W.S. Desempenho de sistemas alagados construídos e cultivados com diferentes species vegetais, no tratamento de água residuária da suinocultura. Tese de doutorado. UFV, Viçosa, 2006.

FUKUNAGA, M. T.; GUIMARÃES, J. R.; BERTAZZOLI, R. “Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO₂/RuO₂ anode”. *Chemical Engineering Journal*. v. 136, pp. 236-241, 2008.

GENTIL, V. Corrosão. 3ª ed. Rio de Janeiro. Livro Técnico e Científico, 1996.

GONÇALVES, M G.; Monitoramento e controle de processos. Série Qualificação Básica de Operadores. Senai-Petrobrás, 2003.

GUEDES, C. L. B.; CORRER, C. J.; LOBO, I.; ABI-SAAB, O. J. “Tratamento de solo contaminado com petróleo utilizando tensoativos e peróxido de hidrogênio”. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. 31, 2, 87-100, Londrina/PR, 2010.

GUERRA, R.C.; ANGELIS, D.F. Toxicidade Do Lodo Gerado Pelo Tratamento Biológico Da Água De Produção, No Terminal Marítimo Almirante Barroso, Município De São Sebastião, Sp. *Arquivo do Instituto Biológico de São Paulo*. 267, 2009.

HOSNY, A. Y. “Separating oil from oil-water emulsion by electrochemical technique”. *Separations Technology*. v. 6, pp. 9-17, 1996.

IBANEZ, J.G. “Saneamento ambiental por métodos eletroquímicos”. *Química Nova na Escola*. v.1, n.15, pp. 45-48, 2002.

JACOBS, L.C.V.; PERALTA-ZAMORA, P. G. “Degradação fotoeletroquímica co corante azul QR 19 em solução aquosa”. *Química Nova*. v. 35, n. 5, pp. 895-899, 2012.

JIAQIAN, J.; NIGEL, G.; CECILE, A.; GEOFF, H.K. NIGEL, B. “Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment”. *Water Research*. v. 36, pp. 4064-4078, 2002.

JIANTUAN, G.; JIUHUI, Q.; PENGJU, L.; HUIJUAN, L. “New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater”. *Sep. and Purification Tech*. v. 36, pp. 33-39, 2004.

KHELIFA, A.; MOULAY, S.; MACEUR, A. W. “Treatment of metal finishing effluents by electroflotation technique”. *Desalination*. v. 181, pp. 27-33, 2005.

KHELIFA, A.; AOUDJ, S.; MOULAY, S.; DE PETRIS-WERY, M. “A one-step electrochlorination/electroflotation process for the treatment of heavy metals wastewater in presence of EDTA”. *Chemical Engineering and Processing*. v.70, pp. 110-116, 2013.

KHOSLA, N.K.; VENKATACHALAM, S.; SOMASUNDARAN, P. “Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation”. *J. Appl. Electrochem.*, v. 21, pp. 986-990, 1991.

KIM, T.H.; PARK, C.; LEE, J.; SHIN, E.B.; KIM, S. “Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation)”. *Water research*. v. 36, n.1, pp. 3979-3988, 2002.

LEFEBVRE, O.; MOLETTA, R. “Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review”. *Water Research*. v. 40, pp. 3671-3682, 2006.

LEFEBVRE, O.; QUENTIN, S.; TORRIJOS, M.; GODON, J. J.; DELGENES, J. P.; MOLETTA, R. “Impact of increasing NaCl concentrations on the performance and community composition of two anaerobic reactors”. *Applied Microbiology and Biotechnology*. v. 75, n. 1, pp. 61-69, 2007.

LI, X.B.; LIU, J.T.; WANG, Y.T.; WANG, C.Y.; ZHOU, X.H. “Separation of Oil from Wastewater by Column Flotation”. *Journal of China University of Mining & Technology*. v. 17, n. 4, pp. 546-577, 2007.

LIN, S. H.; SHYU, C. T.; SUN, M. C. “Saline treatment by electrochemical method”. *Pergamon*. v. 32, n. 4, pp.1059-1066, 1998.

LINARES-HERNANDEZ, I.; BARRERA-DÍAZ, C.; BILYEU, B.; ROJAS, P.J.G.; MEDINA, E.C. “A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 175, pp. 688-694, 2010.

LOHNE, K. “Separation of solids from produced water using hydrocyclone technology”. *Chemical Engineering Research and Design* 72 (A2), 169–175, 1994.

LOMAURO, C. J.; BAKSHI, A. S.; LABUZA, T. P. “Evaluation of food moisture sorption isotherm equations. Part I: Fruit, vegetable and meat products”. *Food Science Technology*. v.18, pp.111, 1985.

LOZACH, E. “Salt and micro-organisms Maisons-Alfort”. *Ecole Nationale Veterinaire d’Alfort*. 98, 2001.

MARANHO, L.T., DZIEDZIC, M.; MUÑIZ, G.I.B.; KUNIYOSHI, Y.S.; GALVÃO, F. “Effects of the pollution by petroleum on the tracheids along the stem of *Podocarpus lambertii* Klotzsch ex Endl., Podocarpaceae”. *Brazilian Journal of Biology*. v. 69, n. 2, pp. 263-269, 2009.

MARIANO, A. P.; DA SILVA, A. J.; DE OLIVEIRA, V. J. A. “Avaliação da dispersão de efluente líquido de refinaria de petróleo”. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 15, n. 3, pp. 251-256, 2010.

MARIANO, J. B. Impactos ambientais do refino de petróleo. Dissertação de mestrado, UFRJ, 2001.

MAHVI, A.H.; EBRAHIMI, S.J.A...SOWLAT, M. H. “Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation–electroflotation (ECEO–EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 192, pp. 1267-1274, 2011.

MEDEIROS, J. F. D.; GHEYI, H. R.; DO NASCIMENTO, L. B. “Salinidade do solo e da água e seus efeitos na produção agrícola”. *Recursos Hídricos: Estudos e Aplicações*. INSA-UFSA, 2012.

MERZOUK, B.; GOURICH, B.; SEKKI, A.; MADANI, K. e CHIBANE, M. “Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation–electroflotation technique”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 164, pp. 215-222, 2009.

MILANI, E.J.; BRANDÃO, J.A.S.L.; ZALAN, P.V.; GAMBOA, L.A.P. “Petróleo na margem continental brasileira: Geologia, exploração, resultados e perspectivas”. *Brazilian Journal of Geophysics*. v. 18, n. 3, pp. 351-396, 2001.

MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R. Q. F.; DIAS, J. C. M. “Salinidade em petróleo bruto: otimização de metodologia e proposta de um novo método para extração de sais em petróleo”. *Química Nova*, v. 33, pp.3, 2010.

MURUGANANTHAN, M.; RAJU, G. B.; PRABHAKAR, S. “Separation of pollutants from tannery effluents by electroflotation”. *Separation and Purification Technology*. v. 40, pp. 69-75, 2004.

NGUYEN, A.V., SCHULZE, H.J. *Colloidal Science of Flotation*, first ed. CRC. 2004.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI, E. B.; VILAR, E. O. “Electroflotation of Emulsified Oil in Industrial Wastes Evaluated with a Full Factorial Design”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 3, n. 25, pp. 435–442, 2008.

OLIVEIRA, O. R. S. R. *Avaliação de diferentes processos oxidativos avançados no tratamento de resíduos de petróleo*. Tese de doutorado, UFRN, 2010.

PANIZZA, M.; CERISOLA, G. “Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 1, n. 153, pp. 83-88, 2008.

PETROBRÁS N-0270. Projeto de tanque de armazenamento atmosférico. Rev. D., 2008.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. “Qualidade das águas e poluição: Aspectos físico-químicos”. *Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental*. v. 01, n. 01, pp. 166-191, São Paulo/SP, 2005.

POON, C. P. C. “Electroflotation for groundwater decontamination”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 55, pp. 159-170, 1997.

PRATES, C. B.; GEBARA, S. S.; RÉ-POPPI, N. “Análise de pesticidas organoclorados em água usando a microextração em fase sólida por *headspace* com cromatografia gasosa e espectrometria de massas”. *Química Nova*. v. 37, n. 4, pp. 1260-1264, 2011.

PUGET, F. P.; MELO, M. V.; MASSARANI, G. “Comparative study of flotation techniques for the treatment of liquid effluents”. *Environmental Technology*. v. 55, pp. 79-87, 2003.

QUINETE, N. S. *Extração de poluentes organoclorados persistentes em fragmentos remanescentes da mata atlântica, rj: comparação de métodos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 2005.

RAGHU, S.; LEE, C. W.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; BASHA, C. A. “Evaluation of electrochemical oxidation technique for degradation of dye effluents – A comparative approach”. *Journal of Hazardous Materials*. v. 171, pp. 748-754, 2009.

RAJESHWAR, K., IBANEZ, J.G. “Applications of Ion Exchange Membranes: Electrodialysis”. *Environmental Electrochemistry*, v. 2, pp.361-497, 1997.

RIO, A.I.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. “Influence of electrochemical reduction and oxidation processes on the decolourisation and degradation of C.I”. Reactive Orange 4 solutions. v. 1, n. 75, pp. 1329-1337, 2009.

RUBIO, J.; MATIOLLO, E. “Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas”. XIX Prêmio Jovem Cientista 2003.

RUBIO, J.; SOUZA, M.L.; SMITH, R.W. “Overview of flotation as a wastewater treatment technique”. *Minerals Engineering*. v. 15, n. 1, pp. 139-155, 2001.

SANTAELLA, S.T.; DA SILVA JÚNIOR, F.C.G.; GADELHA, D.A.C. “Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus Níger*”. *Revista de Engenharia sanitária e ambiental*. v. 14, n. 1, pp. 139-148, 2009.

SANTOS, E.P.; DUTRA, A.J.B. “Concentração de partículas minerais finas e ultrafinas por eletroflotação”. *Holos*. v. 5, n. 1, pp. 20-29, 2011.

SANTOS, I. D.; DEZOTTI, M.; DUTRA, A. J. B. “Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode”. *Chemical Engineering Journal*. v. 226, pp. 293-299, 2013.

SCIALDONE, O. “Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface”. *Water Research*. v. 54, pp. 6140-6147, 2011.

SCIALDONE, O.; GUARISCO, C.; GALIA. “Oxidation of organics in water in microfluidic electrochemical reactors: Theoretical model and experiments”. *Electrochemical Acta*. v. 58, pp. 463-473, 2011.

SEBRAE. Cadeia Produtiva do Refino de Petróleo. Caderno Setorial. Recife/PE, 2008.

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

SILVA, A. C.; DEZOTTI, M.; SANT’ANNA JR., G. L. “Treatment and detoxification of a sanitary landfill leachate”. *Chemosphere*. v. 55, pp. 207-214, 2004.

STEPNOWSKI, P.; SIEDLECKA, E.M.; BEHREND, P.; JASTORFF, B. “Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater”. *Water Research*. v. 9, pp. 2167-2172, 2002.

TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J.L. “Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water”. *Advances in Environmental Research*. v.6, n.1, pp. 455-477, 2002.

UN, U. T.; ALTAY, U.; KOPARAL, A. S.; OGUTVEREN, U. B. “Complete treatment of olive mill wastewater by electrooxidation”. *Chemical Engineering Journal*. v.139, pp. 445-452, 2008.

VERONESE, G. *Diagnóstico dos resíduos gerados na refinaria Alberto Pasqualini*. Trabalho de Conclusão de Curso, UFRGS, 2010.

WANG, C. T.; CHOU, W. L.; KUO, Y. M. “Removal of COD from laundry wastewater by electrocoagulation/electroflotation”. *Journal of Hazardous Materials*. v .164, pp. 81-86, 2009.

WIBISONO, Y.; CORNELISSEN, E. R.; KEMPERMAN, VAN DE MEER, A. J. B.; NIJMEIJER, K. “Two-phase flow in membrane process – A technology with a future”. *Journal of Membrane Science*. v. 453, pp. 566-602, 2014.

www.mar.mil.br, acessada em novembro de 2012.

www.petronor.com.br, acessada em dezembro de 2013.

www.transpetro.com.br, acessada em novembro de 2013.

ZHANG, G., LIU, H., LIU, R. AND QU, J. “Removal of phosphate from water by a Fe-Mn binary oxide adsorbent”. *J. Colloid. Interf. Sci.* 2, v. 335 , pp. 168-174, 2009.

ZHAO, D.; XUE, J.; LI, S.; SUN, H.; ZHANG, Q. “Theoretical analyses of thermal and economical aspects of multi-effect distillation desalination dealing with high-salinity wastewater”. *Desalination*. v. 273, pp. 292-298, 2011.