

UNIVERSIDADE TIRADENTES - UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**TRATAMENTO COMBINADO DA ÁGUA PRODUZIDA DE
PETRÓLEO POR ELETROFLOTAÇÃO E PROCESSO FENTON**

Autor: Emiliano Almeida Gomes
Orientadores: Prof. Álvaro Silva Lima, D. Sc.
Prof^a Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2009

TRATAMENTO COMBINADO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO POR
ELETROFLOTAÇÃO E PROCESSO FENTON

Emiliano Almeida Gomes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES, COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:



Eliane Bezerra Cavalcanti, D. Sc.



Álvaro Silva Lima, D. Sc.



Mônica Maria Diniz Leão, D. Sc. (membro externo)



Sílvia Maria da Silva Egues, D. Sc. (membro interno)

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

G633t Gomes, Emiliano Almeida

Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton / Emiliano Almeida Gomes ; orientadores Álvaro Silva Lima, Eliane Bezerra Cavalcanti. – Aracaju, 2009.

95 p. : il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)
Universidade Tiradentes, 2009

1. Engenharia de processos 2. Indústria petrolífera 3. Água produzida de petróleo 4. Eletroflotação 5. Processo fenton I. Lima, Álvaro Silva (orient.) II. Cavalcanti, Eliane Bezerra (orient.) III. Título.

CDU: 665.6/.7

À minha esposa Edna
Aos meus filhos, Emiliana, Fernanda e Gustavo

Agradecimentos

À PETROBRAS pela oportunidade concedida, em especial ao geólogo Moacir Deusdato e aos engenheiros Marcelo Luvizotto, Roberto Carlos Girão e Raimundo Peixoto.

Ao professor Álvaro e à professora Eliane, pela orientação e valiosa contribuição em todas as fases do mestrado.

Ao professor Gabriel Francisco da Universidade Federal de Sergipe, pela liberação do analisador de TOG e apoio técnico.

Aos colegas do mestrado que tornaram o mesmo agradável.

Ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos da UNIT, pelos ensinamentos.

Aos funcionários do ITP.

Aos alunos de iniciação científica, Antônio, Levy, Nayara, Solon e, em especial, a Glauber.

Aos colegas de engenharia de processos da PETROBRAS/UN-SEAL/ENGP/EIPA, Alisson, Matheus, Montalvão, Rita e Roberto, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do Laboratório da PETROBRAS/UN-SEAL/ENGP pela presteza, dedicação e competência nas análises, Rita, Anselmo, Jomery, Fernando e, em especial, a Lydia.

Aos meus irmãos Gorete, Nilson e Jorge, pelos momentos agradáveis e palavras de conforto.

Aos meus pais Emiliano Ferreira Gomes (*in memoriam*) e Neuza Lopes de Almeida (*in memoriam*), pelo carinho, dedicação e incentivo constante aos estudos.

À minha esposa e filhos pela compreensão, carinho, apoio e incentivo.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

TRATAMENTO COMBINADO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO POR ELETROFLOTAÇÃO E PROCESSO FENTON

Emiliano Almeida Gomes

O trabalho tem como objetivo principal estudar o tratamento da água produzida, oriunda da indústria de petróleo, para remoção do óleo por meio de processo Fenton, Eletroflotação e combinação destes. Com a crescente demanda por petróleo e seus derivados, é cada vez maior a produção de água oleosa. Este indesejável efluente necessita passar por tratamento antes de sua disposição final, atendendo requisitos legais para descarte no meio ambiente (CONAMA) ou requisitos técnicos para injeção em poços de petróleo. Foram avaliados os processos de Eletroflotação e Fenton isoladamente, otimizando seus parâmetros, para estudarmos o processo combinado Eletroflotação / Fenton. O processo Fenton, com utilização de íons Fe^{2+} e H_2O_2 , obteve no seu ponto ideal remoção de óleo da ordem de 94,9%, após 150 minutos e tempo de meia vida 56,82 minutos. A Eletroflotação, com o valor de ddp otimizada, obteve remoção de óleo da ordem de 98,0% após 40 minutos, com tempo de meia vida 8,65 minutos. O processo combinado, utilizando os parâmetros otimizados para cada processo, obteve remoção de óleo da ordem de 98,0% após 10 minutos, com tempo de meia vida da ordem de 1 a 3 minutos. O processo combinado mostrou ser bem mais eficiente e robusto que os processos isoladamente.

Palavras-chave: água produzida, petróleo, emulsão, eletroflotação, Fenton.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COMBINED TREATMENT OF PRODUCED WATER FROM OIL BY ELECTROFLOTATION AND FENTON PROCESS

Emiliano Almeida Gomes

The work has as main objective to study the treatment of produced water, came from the petroleum industry for removal of oil by means of Fenton process, Electroflotation and combination of these. With the increasing demand for oil and its derivatives, is increasing production of oily water. This undesirable effluent needs treatment before their final disposal, given legal requirements for disposal in the environment (CONAMA) and technical requirements for injection into oil wells. We evaluated the processes of Electroflotation and Fenton isolated, optimizing their parameters, to study the combined process Electroflotation / Fenton. The Fenton process, using H_2O_2 and Fe^{2+} ions, obtained removal of oil in the order of 94.9% after 150 minutes and half-life time of 56.82 minutes. The Electroflotation, with the value of optimized ddp, obtained removal of oil in the order of 98.0% after 40 minutes, with half life time of 8.65 minutes. The combined process, using the parameters optimized for each case, reached removal of oil in the order of 98.0% after 10 minutes with a half-life time of 1 to 3 minutes. The combined process has proved to be far more efficient and robust than processes alone.

Keywords: produced water, oil, emulsion, electroflotation, Fenton.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. OBJETIVOS	04
2.1 <i>Objetivo Geral</i>	04
2.2 <i>Objetivos Específicos</i>	04
3. REVISÃO DA LITERATURA	05
3.1 <i>Petróleo</i>	05
3.2 <i>Água Produzida</i>	09
3.3 <i>Problemática da Contaminação por Petróleo</i>	14
3.4 <i>Tratamento da Água Produzida</i>	15
3.4.1 <i>Tratamentos Convencionais</i>	17
3.4.2 <i>Tratamentos Não Convencionais</i>	18
3.4.2.1 <i>Eletroflotação</i>	18
3.4.2.2 <i>Processo Fenton</i>	26
3.4.2.3 <i>Processo Combinado</i>	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 <i>Preparo da Água Produzida Sintética</i>	35
4.2 <i>Processo Fenton</i>	36
4.3 <i>Construção do Reator</i>	37
4.4 <i>Eletroflotação</i>	39
4.5 <i>Processo Combinado</i>	41
4.5.1 <i>Processo Combinado com Água Produzida Sintética</i>	41
4.5.2 <i>Processo Combinado com Água Produzida Real</i>	41
4.6 <i>Determinações Analíticas</i>	42
4.6.1 <i>Determinação do pH</i>	42
4.6.2 <i>Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG)</i>	43
4.6.3 <i>Determinação do Peróxido Residual</i>	43

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	44
5.1 <i>Processo Fenton.....</i>	44
5.1.1 <i>Efeito da Concentração de Fe²⁺.....</i>	44
5.1.2 <i>Efeito da Concentração de H₂O₂.....</i>	48
5.1.3 <i>Efeito da Variação de pH.....</i>	52
5.2 <i>Eletroflotação.....</i>	55
5.2.1 <i>Efeito da Diferença de Potencial Aplicada aos Eletrodos.....</i>	55
5.3 <i>Processo Combinado.....</i>	60
5.3.1 <i>Efeito da Concentração Inicial de Óleos e Graxas.....</i>	60
5.3.2 <i>Experimento com Água Produzida Real.....</i>	64
6. CONCLUSÕES.....	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70
ANEXO.....	77

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1: ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE PRODUÇÃO DE ÓLEO – ADAPTAÇÃO DE PETROBRAS, 2009.....	6
FIGURA 3.2: PRODUÇÃO DE ÓLEO NO BRASIL – PETROBRAS, 2009.....	8
FIGURA 3.3: PRODUÇÃO DE ÓLEO NA UNIDADE SERGIPE / ALAGOAS – PETROBRAS, 2009.....	8
FIGURA 3.4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MODELO DA DUPLA CAMADA E DOS PLANOS DE ABSORÇÃO - ADAPTAÇÃO DE LELINSKI, 1993.....	12
FIGURA 3.5: MECANISMOS ENVOLVIDOS NA DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES – ADAPTAÇÃO DE ROSA, 2003.....	13
FIGURA 36: ESQUEMÁTICO DO TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA- ADAPTACAO DE PETROBRAS, 2009.....	16
FIGURA 3.7: EFEITO DA CORRENTE NA REMOÇÃO DE ÓLEO – ADAPTAÇÃO DE HOSNY, 1995.....	22
FIGURA 3.8: CONSUMO DE ENERGIA ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA CORRENTE – ADAPTAÇÃO DE HOSNY, 1995.....	23
FIGURA 4.1: ULTRA TURRAX MODELO T50.....	36
FIGURA 4.2: DETALHES DO CORPO DO REATOR, MOSTRANDO OS PONTOS DE COLETA DE AMOSTRAS E AS DISTÂNCIAS ENTRE ELES.....	37
FIGURA 4.3: DETALHES DOS ELETRODOS UTILIZADOS: A) ÂNODO DE DAS ^(R) DE NORA $Tl/RU_{0,3}TI_{0,7}O_2$; B) CÁTODO DE AÇO INOXIDÁVEL 316.....	38
FIGURA 4.4: BASE DO REATOR COM AS PLACAS DO CÁTODO E ÂNODO SOLDADAS.....	38
FIGURA 4.5: POTENCIÔMETRO MICRONAL B474.....	43
FIGURA 4.6: ANALISADOR DE TOG INFRACAL WILKS ENTERPRISE.....	43
FIGURA 5.1: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 30, 100 E 150 MG/L DE FE^{2+}	44
FIGURA 5.2: VARIAÇÃO DO PH COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 30, 100 E 150 MG/L DE FE^{2+}	45
FIGURA 5.3: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 30, 100 E 150 MG/L DE FE^{2+}	46
FIGURA 5.4: CURVAS DE AJUSTE PARA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, PARA CONCENTRAÇÕES DE 30(A) E 100(B) MG/L DE FE^{2+}	47
FIGURA 5.5: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 250, 500, 1000 E 1500 MG/L DE H_2O	48
FIGURA 5.6: VARIAÇÃO DO PH COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 250, 500, 1000 E 1500 MG/L DE H_2O_2	49

FIGURA 5.7: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES DE 250, 500, 1000 E 1500 MG/L DE H ₂ O ₂	50
FIGURA 5.8: CURVAS DE AJUSTE PARA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, PARA CONCENTRAÇÕES DE 250(A), 500(B) E 1000(C) MG/L DE H ₂ O ₂	51
FIGURA 5.9: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES INICIAIS DE PH 3,0; 4,0; 5,0 E 6,0.....	52
FIGURA 5.10: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES INICIAIS DE PH 3,0; 4,0; 5,0 E 6,0.....	53
FIGURA 5.11: CURVAS DE AJUSTE PARA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, PARA VALORES INICIAIS DE PH 3,0(A); 4,0(B); 5,0(C) E 6,0(D).....	54
FIGURA 5.12: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES DE DIFERENÇA DE POTENCIAL 3(A), 4(B) E 5(C) V.....	55
FIGURA 5.13: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES DE DIFERENÇA DE POTENCIAL 3(A), 4(B) E 5(C) V.....	56
FIGURA 5.14: CURVAS DE AJUSTE PARA CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM, PARA VALORES DE DIFERENÇA DE POTENCIAL 3(A), 4(B) E 5(C) V.....	57
FIGURA 5.15: DISTRIBUIÇÃO DE CONCENTRAÇÃO NO REATOR, PARA VALORES DE DIFERENÇA DE POTENCIAL 3(A), 4(B) E 5(C) V.....	59
FIGURA 5.16: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES DE TOG INICIAL 280(A), 600(B) E 925(C) MG/L.....	61
FIGURA 5.17: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA VALORES DE TOG INICIAL 280(A), 600(B) E 925(C) MG/L.....	62
FIGURA 5.18: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA OS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO ISOLADO (A) E COMBINADO FENTON / ELETROFLOTAÇÃO (B).....	63
FIGURA 5.19: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	64
FIGURA 5.20: VARIAÇÃO DO PERCENTUAL DE REMOÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA OS DIVERSOS PROCESSOS E FLUIDOS.....	65
FIGURA 5.21: VARIAÇÃO DO TOG COM O TEMPO DE REAÇÃO, PARA ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	66
FIGURA 5.22: CURVA DO MODELO CINÉTICO PROPOSTO PARA PROCESSO COMBINADO COM ÁGUA PRODUZIDA REAL.....	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO - % EM PESO – ADAPTAÇÃO DE THOMAS, 2004.....	7
TABELA 3.2: ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA PRODUZIDA COLETADA NA PETROBRAS – UNIDADE SERGIPE/ALAGOAS – PETROBRAS, 2009.....	10
TABELA 3.3: TOG EM VÁRIAS ETAPAS DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE ÁGUAS OLEOSAS – ADAPTAÇÃO DE CAPPS ET AL., 1993.....	17
TABELA 4.1: CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO DA ESTAÇÃO DE BONSUCESO, CARMÓPOLIS-SE – ADAPTAÇÃO DE PETROBRAS, 2009	35
TABELA 4.2: ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DA ÁGUA PRODUZIDA REAL – ADAPTAÇÃO DE PETROBRAS, 2009.....	42
TABELA 5.1: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	45
TABELA 5.2: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS.....	47
TABELA 5.3: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	50
TABELA 5.4: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS.....	51
TABELA 5.5: PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO RESIDUAL.....	53
TABELA 5.6: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS.....	54
TABELA 5.7: PARÂMETROS CINÉTICOS OBTIDOS.....	58
TABELA 5.8 – CONSUMO ENERGÉTICO E TAXA DE FLUXO VOLUMÉTRICO DE GÁS GERADO.....	58

1. Introdução

O contexto mundial atual prima pela preservação ambiental, portanto é de suma importância reduzir a quantidade e/ou melhorar a qualidade dos efluentes descartados nos corpos aquáticos. Esse é o desafio que diversos setores industriais enfrentam para atingir um adequado desenvolvimento, livre de agressões ao meio ambiente.

A disposição de águas residuárias no solo pode provocar contaminação do lençol freático ou o acúmulo de produtos tóxicos em plantas e animais. Se lançados em cursos de água, esses efluentes podem provocar a destruição da vida aquática ali existente. Os componentes que provocam poluição em águas naturais, quando nelas lançados sem tratamento adequado, são principalmente, segundo LIMA *et al.* (2001):

- a) matéria orgânica que, ao ser degradada, reduz o nível de oxigênio dissolvido na água, podendo ocasionar a mortandade de peixes e a formação de ambientes mal cheirosos;
- b) compostos tóxicos, como metais pesados, cianetos, sulfatos, etc., que causam inibição às atividades vitais da microbiota e dos peixes;
- c) sais orgânicos de cálcio e magnésio, principalmente, que aumentam a dureza da água, prejudicando a sua posterior utilização industrial;
- d) nutrientes (nitrogênio e fósforo, por exemplo) que podem provocar o crescimento indesejável de algas (eutrofização);
- e) microrganismos patogênicos;
- f) temperatura elevada, que pode provocar o aumento na temperatura dos cursos de água acima do nível letal para os peixes, ou acelerar as reações bioquímicas, de forma a aumentar o grau de desoxigenação;

- g) pH excessivamente alto ou baixo, que pode provocar efeitos tóxicos locais na fauna e na flora;
- h) materiais grosseiros, óleos e graxas, espumas, corantes, etc., que deterioram a aparência da água e influem negativamente na capacidade de reoxigenação natural dos cursos de água.

Dentre as indústrias sediadas no Estado de Sergipe, sem sombra de dúvidas, a petrolífera é a mais importante. A exploração ocorre no mar e em terra e gera aproximadamente 57.000 barris de petróleo por dia. Durante o processo de extração de petróleo, é obtida uma grande quantidade de água contendo baixas concentrações de óleo e sólidos suspensos (Petrobras, 2009).

No processo de exploração de petróleo em Sergipe, são gerados aproximadamente 40.000 m³/d de água oleosa, denominada de água produzida, a qual contém em torno de 1000 mg/L de óleos e graxas (TOG) e 200 mg/L de sólidos suspensos. Porém, essas quantidades de água tendem a aumentar ao longo da vida produtiva do campo petrolífero, chegando a quase 100% no final da vida do poço (Petrobras, 2009).

A água produzida pode ser descartada em corpos receptores ou ser utilizada na injeção em poços de petróleo. Porém, para essa disposição, faz-se necessário o adequado tratamento dessa corrente líquida. No caso de descarte em corpos receptores, o limite é de até 20 mg/L de óleos e graxas na água produzida, segundo a Resolução 357 / 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Especificamente para descarte em plataformas marítimas de petróleo, aplica-se a Resolução 393 / 2007 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (CONAMA, 2009). Para injeção em poços de petróleo, a água deverá ter no máximo 5 mg/L de TOG (Petrobras, 2009).

Vários métodos são aplicados no tratamento da água produzida; dentre eles destaca-se a flotação, que pode ser por ar dissolvido, formado quando ar comprimido é misturado ao efluente, saturando-o e, em seguida, há uma descompressão na base da coluna de líquido e as bolhas de ar são liberadas, agregam-se às partículas oleosas e aos sólidos suspensos, carreando-os para a superfície do leito e o material assim flotado é removido. Na flotação por

ar induzido, comprime-se uma quantidade de ar no interior de tubos de pequenos diâmetros com diminutos furos em suas paredes laterais, por meio dos quais é borbulhado o gás, na base de uma coluna de líquido.

Além dessa metodologia, pode-se citar a eletrocoagulação, a qual gera eletroquimicamente bolhas de gás, utilizando ânodo consumível. Neste processo, são geradas grandes quantidades de resíduos, os quais aumentam o risco de poluição ambiental e os custos operacionais do sistema. Como alternativa, a eletroflotação gera eletroquimicamente bolhas de gás e apresenta-se como um processo atraente devido à não utilização de eletrodos consumíveis, evitando a geração de resíduos durante a reação.

Outras técnicas que estão sendo utilizadas são os processos oxidativos avançados, os quais se baseiam na formação de radicais hidroxil ($\bullet\text{OH}$) altamente oxidantes. Dentre estes processos, destacam-se o reagente Fenton, formado pela reação de íons ferroso (Fe^{2+}) e férrico (Fe^{3+}) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a ozonização e a ação da luz ultravioleta.

Esses processos separadamente apresentam valores de remoção de TOG em uma faixa limitada; como alternativa, este trabalho propõe-se a combinar os processos Fenton e a eletroflotação, em um desenho de reator capaz de possibilitar a melhor remoção de TOG do processo, haja vista a escassa bibliografia de combinação de processos no tocante a efluentes industriais e, mais especificamente, ao proposto.

Comprovada a eficiência do processo combinado, poderemos utilizá-lo em plataformas marítimas de petróleo, onde grandes volumes de água contaminada são gerados e a área destinada à instalação de equipamentos para tratamento dessa água é exíguo. Devido à maior eficiência do processo proposto, menores áreas serão necessárias.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Estudar o tratamento da água produzida, oriunda da indústria de petróleo, para remoção do óleo por meio de processo Fenton, eletroflotação e combinação destes.

2.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, esse trabalho apresenta:

- i) Estudo do processo Fenton, aplicado à água produzida;
- ii) Construção e testes preliminares de reator eletroquímico tubular, para tratamento da água produzida;
- iii) Estudo da eletroflotação, aplicado à água produzida;
- iv) Avaliação da eficiência do processo combinado, Fenton e eletroflotação, no tratamento da água produzida, para redução dos teores de óleo.

3. Revisão da Literatura

3.1 Petróleo

Etimologicamente a palavra “petróleo” origina-se do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), óleo que vem da pedra. O petróleo é uma substância conhecida desde o início da civilização. Nabucodonosor usou o betume como material de liga na construção dos famosos jardins suspensos; os egípcios utilizaram-no para embalsamar os mortos, bem como na construção das pirâmides. Já os gregos e romanos aplicaram-no para fins bélicos. Apenas no século XVIII o petróleo passou a ser utilizado comercialmente, como, por exemplo, na indústria farmacêutica e na iluminação pública. Os primeiros poços de petróleo foram perfurados nos Estados Unidos, sendo o primeiro sucesso de exploração registrado em 1859, por Drake (MENDONÇA, 2004).

No Brasil, a primeira concessão para extrair material betuminoso foi assinada pelo Marquês de Olinda em 1858, através do decreto nº 2266, e concedida a José Barros Pimentel. A aplicação desse material era para produção de querosene de iluminação; essa primeira exploração ocorreu às margens do Rio Marau, na Bahia. Posteriormente, a constatação de petróleo no recôncavo baiano viabilizou a exploração de outras bacias sedimentares terrestres (CEPETRO, 2008).

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a produção de óleo num campo terrestre, desde a rocha reservatório até a estação de tratamento.

São muitas e controvertidas as teorias de origem do petróleo, figurando entre as principais: a da origem estritamente mineral, defendida por Mendeleiev, Berthelot e Missan; e a teoria orgânica, que postula a participação animal e vegetal, sendo esta a mais aceita no mundo acadêmico. O petróleo é encontrado nas bacias sedimentares, que são depressões na superfície da terra, preenchidas por sedimentos que se transformaram, ao longo de milhões de anos, em rochas sedimentares. O acúmulo de petróleo depende de alguns fatores, como a necessidade de existência de rochas geradoras que contenham a matéria-prima (pasta orgânica), a qual se transforma em petróleo, e a presença de camadas de rochas-reservatório,

que possuem espaços vazios (poros), capazes de armazenar o petróleo. Essas rochas devem estar envolvidas em armadilhas, formando compartimentos isolados no subsolo, onde o petróleo se acumula e de onde não tem condições de escapar, constituindo assim as jazidas de petróleo (CEPETRO, 2008).

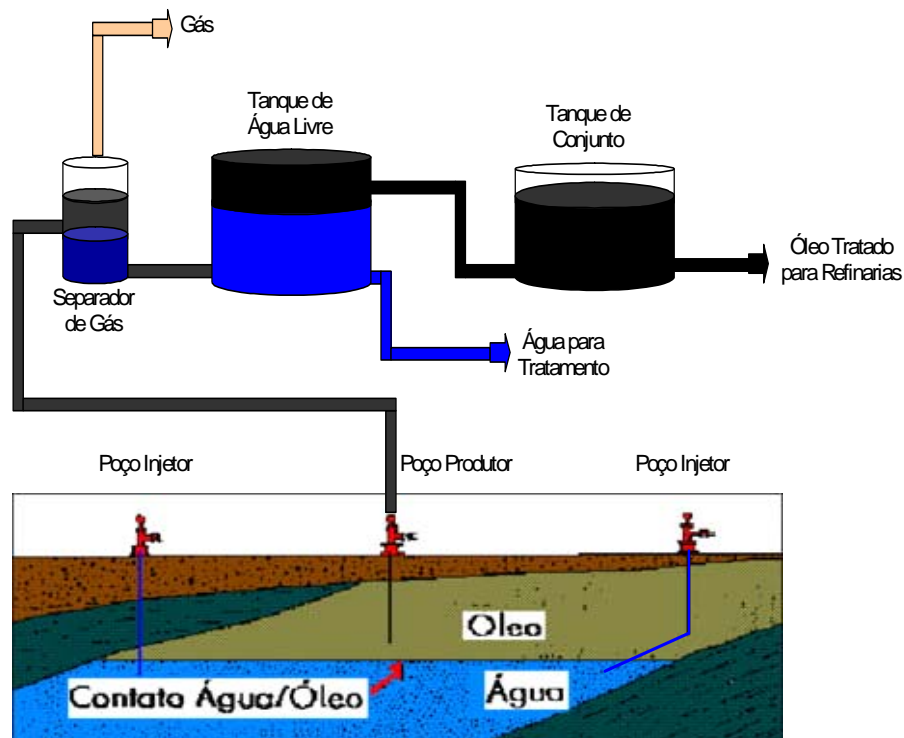


Figura 3.1: Esquemático do sistema de produção de óleo.

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2009.

A teoria estritamente mineral afirma que o petróleo se formou a partir de carburetos de alumínio e cálcio, os quais foram submetidos à hidrólise, dando origem aos hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, etc). Sob pressão e aquecimento teriam se polimerizado e condensado, originando o petróleo. Já a teoria orgânica propõe que a presença de compostos nitrogenados, clorofilados e hormônios no petróleo pressuporiam a participação animal e vegetal na sua formação. Os pesquisadores modernos, em sua grande maioria, reconhecem apenas como válida esta teoria. Nela destaca-se o papel de microrganismos, animais e vegetais, que sob a ação de bactérias formariam uma pasta orgânica no fundo dos mares, a qual misturada com lama e areia, se transformaria em rochas. Embora bem aceita, a teoria ainda não conseguiu esclarecer completamente por quais processos a matéria orgânica teria

passado para ser convertida em petróleo e gás natural. Os óleos obtidos dos diversos reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem, ainda, produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às apresentadas na Tabela 3.1. (THOMAS, 2004).

Tabela 3.1 – Análise elementar do óleo cru típico - % em peso

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

Fonte: Adaptação de THOMAS, 2004

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico de hidrocarboneto e cor variando entre o negro e o castanho escuro. Consiste basicamente de compostos com apenas dois elementos que, no entanto, formam grande variedade de complexas estruturas moleculares. Independentemente das variações físicas ou químicas, quase todos os tipos de petróleo variam de 82 a 87% de carbono em peso e 12 a 15% de hidrogênio. Além do enorme número de hidrocarbonetos que formam o petróleo, geralmente ainda estão presentes, o enxofre, nitrogênio e oxigênio em quantidades pequenas, mas muito importantes (CEPETRO, 2008).

As produções anuais de petróleo no Brasil e nos Estados de Sergipe e Alagoas, são mostradas nas Figuras 3.2 e 3.3. Verifica-se em ambos os casos que houve crescimento da produção ao longo dos últimos 10 anos.

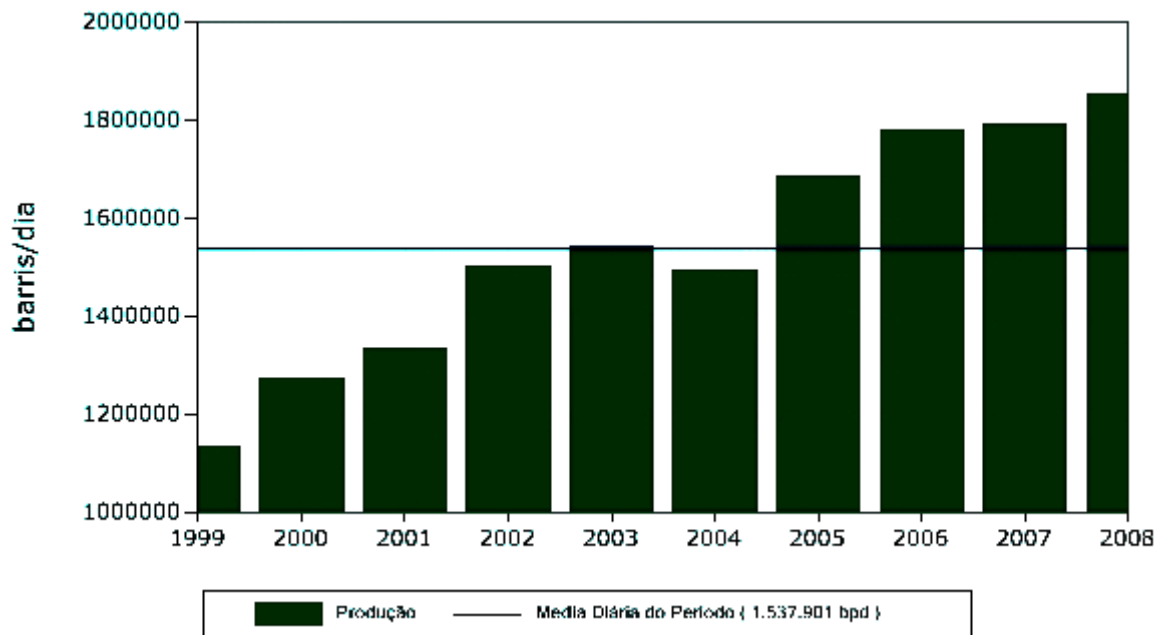


Figura 3.2: Produção de Óleo no Brasil (PETROBRAS, 2009).

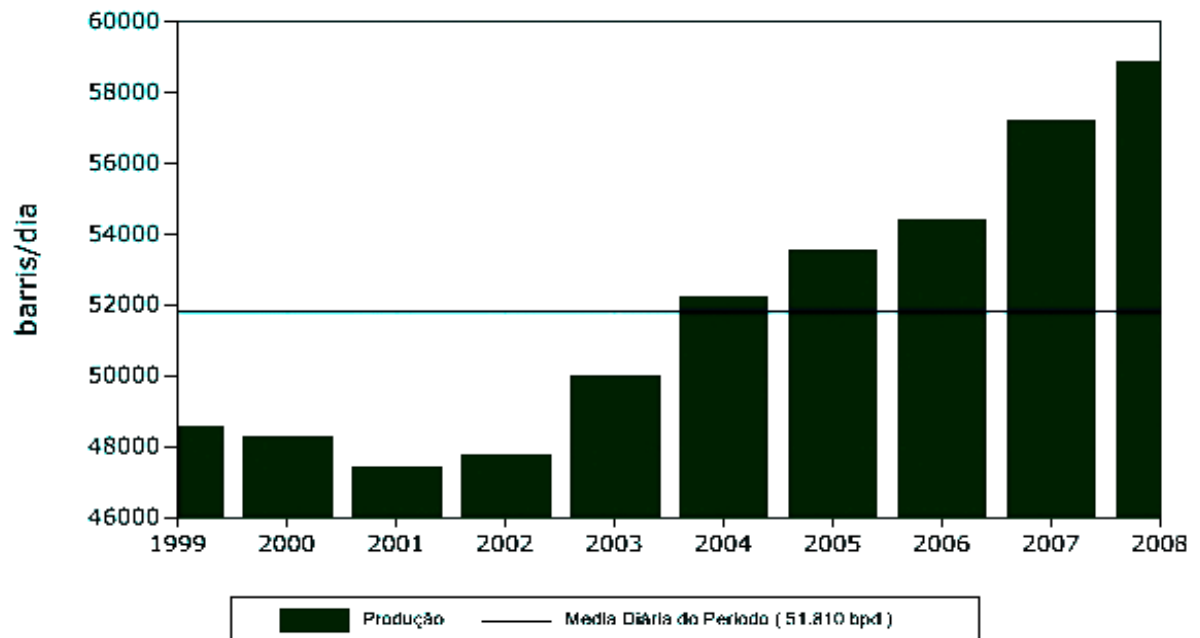


Figura 3.3: Produção de Óleo na Unidade Sergipe/Alagoas (PETROBRAS, 2009).

3.2 Água Produzida

A água produzida, assim chamada por estar associada à produção de petróleo, é um subproduto indesejável, que está sempre presente nas extrações de petróleo. Ela é gerada quando grandes quantidades de água contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo. Ao efetuar o tratamento do óleo produzido, reduzindo o teor de água a valores da ordem de 1% em volume, é separada uma grande quantidade de água, contendo óleo e outros contaminantes (MORAES *et al.*, 2004).

A água produzida apresenta composição variada, com diversos valores de salinidade, que dependem das características e profundidade do campo produtor de óleo. Apresenta ainda diversos outros poluentes, como mostra a Tabela 3.2.

O óleo presente em solução aquosa pode apresentar-se sob quatro formas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm ; esse tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais; contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados, tais como centrifugação ou flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais, tais como extração com solventes, e/ou emprego do tratamento biológico (OLIVEIRA, 1995).

Tabela 3.2 – Análise físico-química da água produzida coletada na Petrobras, Unidade Sergipe/Alagoas.

Característica	Faixa de Resultado (mg/L)	
	Mínimo	Máximo
Salinidade	28.445	142.914
Densidade a 20/4	1,020	1,125
pH	6,4	7,2
Bário	10	868
Alcalinidade Total	72	638
Dureza Total	5.240	50.336
Cloretos	17.240	86.614
Ferro Total	0,2	46,2
Cálcio	1.318	17.808
Magnésio	459	1.440
Estrôncio	25	846
Sódio	13.009	60.348
Potássio	245	1.149
Bicarbonatos	88	684
Sulfatos	5	227
Alumínio Total	3,2	7,7
Cromo Total	< 0,01	0,1
Manganês Total	0,6	20,5
Cádmio	< 0,01	0,01
Chumbo	< 0,01	0,07
Cobre Total	< 0,01	0,20
Níquel	< 0,01	0,04
Zinco	< 0,01	2,42
TOG	100	500

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2009.

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, na qual uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (SHAW, 1975).

As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação rochosa, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (OLIVEIRA, 1995).

Durante o processo de produção de petróleo, a emulsificação do óleo pode se dar por meio do cisalhamento imposto por bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo (FORDEDAL *et al.*, 1995).

Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante certo período de tempo. A dispersão da fase oleosa em meio aquoso, provoca um aumento da energia interfacial do sistema e por este motivo as emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis com respeito à separação das fases. Normalmente, é necessário adicionar uma substância emulsificante/estabilizadora para conferir-lhe estabilidade. As emulsões estabilizadas fisicamente são aquelas formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou outras forças referentes à influência de agentes estabilizantes. A estabilidade deste tipo de emulsão é fortemente afetada pela fração em volume da fase dispersa em relação à fase contínua, viscosidade da fase externa e principalmente pela distribuição de tamanho e carga superficial das gotas. Na maioria dos casos, para que as emulsões apresentem uma estabilidade razoável, é necessário adicionar uma substância surfactante durante a sua formação (estabilização química). A estabilidade destas emulsões é consequência da alta densidade de carga superficial conferida às gotas de óleo, devido à adsorção da substância emulsificante na superfície das mesmas (ROSA, 2003).

Segundo ADAMSON (1976), a estabilidade das emulsões pode ser decorrente de fatores termodinâmicos associados à energia interfacial, de fatores químicos e estruturais associados ao filme adsorvido na interface líquido-líquido, de forças eletrostáticas de longo alcance e da presença de partículas sólidas finamente divididas. Também afetam a estabilidade das emulsões, os volumes relativos das fases líquidas, o tamanho de gotas da fase dispersa e a viscosidade (SHAW, 1975).

Segundo LELINSKI (1993) e BEEBY e NICOL (1993), as gotas de óleo estabilizadas quimicamente comportam-se mais como partículas sólidas do que as estabilizadas fisicamente devido à sua alta densidade de carga superficial e seu menor tamanho. A adsorção de surfactantes pode ser explicada pela interação entre as cadeias de hidrocarbonetos (orgânica) do surfactante e as moléculas constituintes da fase oleosa.

De acordo com LELINSKI (1993), as gotículas de óleo apresentam carga superficial negativa (Figura 3.4). O surgimento da carga superficial é decorrente de dois fatores: ionização ou dissociação de grupos superficiais e adsorção específica de íons da solução na superfície das gotas. A adsorção de íons a partir da solução também pode ocorrer em sítios superficiais com carga contrária.

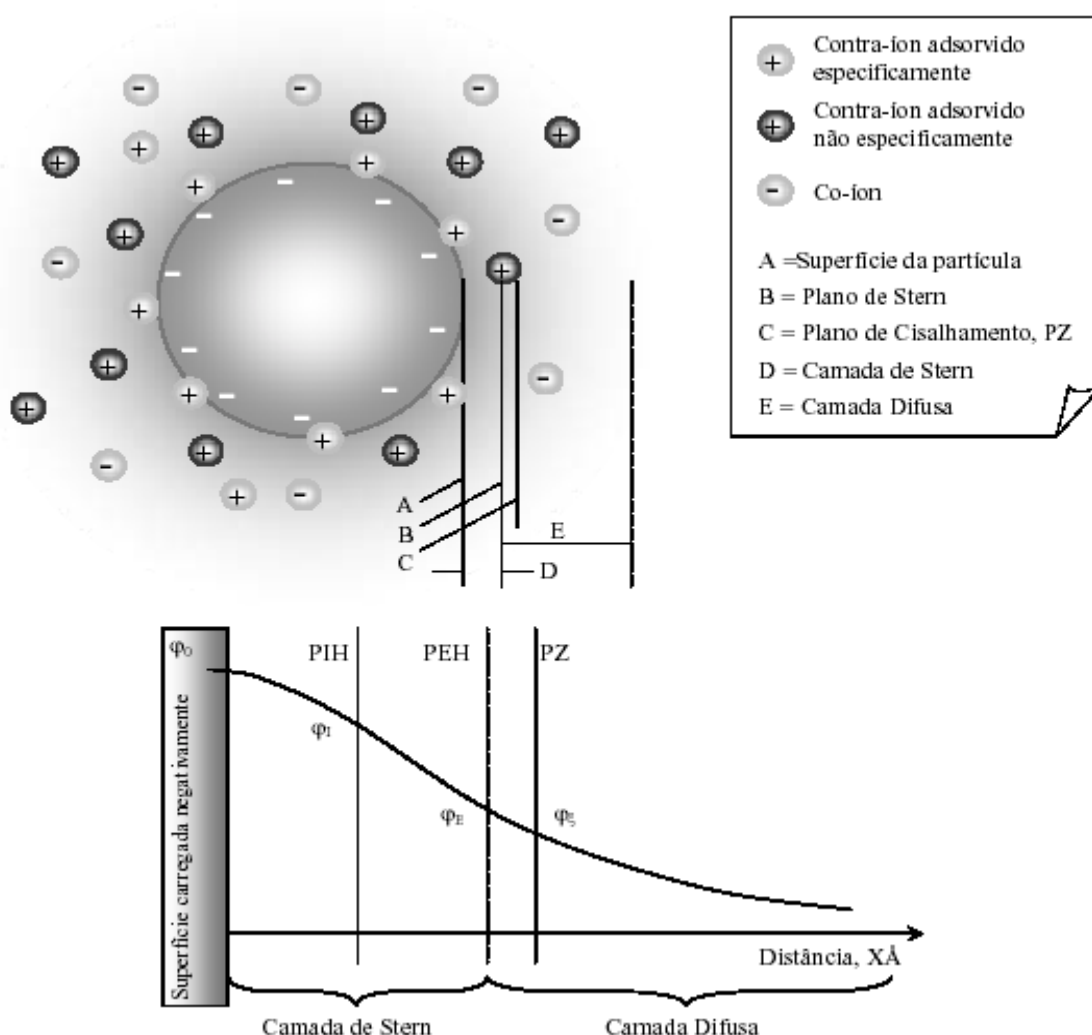


Figura 3.4 – Representação esquemática do modelo da dupla camada elétrica e dos planos de adsorção.

Fonte: Adaptação de LELINSKI, 1993.

Em relação ao tratamento de efluentes, a busca de mecanismos que permitam reduzir a estabilidade de sistemas dispersos é sempre procurada. No caso das águas oleosas, a redução da estabilidade é fundamental para se obter a separação das duas fases líquidas. O processo de desestabilização de uma emulsão é governado por quatro diferentes fenômenos (Figura 3.5): coagulação, floculação, sedimentação e coalescência. O “*creaming*” é o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua em função da diferença de densidade entre as duas fases, não necessariamente decorrente da coagulação e/ou floculação das gotas. O aspecto principal que caracteriza o *creaming* é a manutenção da integridade física das gotas (SHAW, 1975).

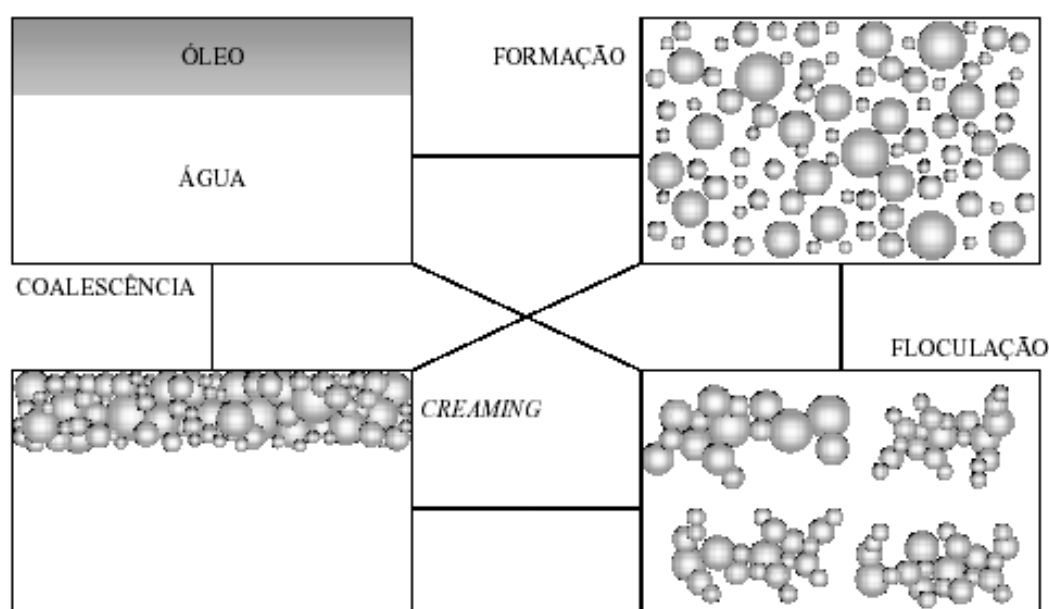


Figura 3.5 – Mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões

Fonte: Adaptação de ROSA, 2003.

Verifica-se através da análise apresentada na Tabela 3.2, que a água produzida apresenta diversos contaminantes que a tornam um efluente altamente poluente, conforme parâmetros estipulados pelo órgão ambiental, através das Resoluções 357/2005 e 393/2007 (CONAMA, 2009).

A disposição da água produzida pode ocorrer através de descarte contínuo no mar, o que não causa danos sensíveis ao meio marinho, desde que o sistema de descarte seja

projetado e construído para proporcionar uma grande diluição do efluente. As forças naturais existentes no mar, como a diluição, evaporação, foto e auto-oxidação, degradam o petróleo e o gás carbônico. A disposição da água produzida também pode processar-se através da injeção em campos terrestres de óleo, desde que não cause problemas ao reservatório; esta é a melhor opção em termos ambientais, pois resolve a questão do destino final da água produzida junto com o óleo, proporcionando ainda uma economia de água doce de boa qualidade, comumente utilizada para essa finalidade (THOMAS, 2004).

3.3 Problemática da Contaminação por Petróleo

De uma forma geral, as empresas têm procurado melhorar seus sistemas de tratamento de efluentes, buscando a aplicação de novas tecnologias, mais econômicas e eficientes, que possibilitem o enquadramento dos efluentes às exigências legais. Devido ao crescente aumento da poluição ambiental, fruto da atividade industrial, os órgãos de controle ambiental têm revisado as leis vigentes e cobrado limites mais rigorosos para o descarte de efluentes. A poluição por óleos representa um percentual elevado nos problemas gerados por contaminantes orgânicos, uma vez que os combustíveis fósseis, como o petróleo e seus subprodutos, são fontes de matéria prima e geração de energia da maioria dos processos industriais da atualidade. A presença de óleos resulta em prejuízos na aeração e iluminação naturais de cursos d'água, devido à formação de um filme insolúvel na superfície, produzindo efeitos nocivos sobre a vida aquática, causando a morte de animais e plantas, comprometendo diversos ecossistemas. As concentrações de óleos variam significativamente, dependendo da fonte. O cisalhamento causado por bombas, válvulas e outros equipamentos provocam a mistura das fases e a formação de emulsões estáveis (THOMAS, 2004).

Na indústria do petróleo, a mistura óleo/água (água oleosa) ocorre nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados. No estágio de produção, as águas oleosas provêm da água de formação extraída simultaneamente com o petróleo. A quantidade de água associada varia muito durante a vida produtiva dos poços, podendo alcançar valores da ordem de 50 a 100 % em volume ao final da vida produtiva. O descarte ou até mesmo a reinjeção da água produzida só é permitido após a remoção do óleo e dos sólidos em suspensão em níveis aceitáveis (RAMALHO, 1992).

Hidrocarbonetos derivados de petróleo são uma importante classe de poluentes. Solos contaminados por vazamentos de dutos e reservatórios, representam ocorrências comuns em regiões onde há movimentação de petróleo e/ou derivados (MORAES *et al.*, 2004).

É evidente a produção cada vez maior de água em campos de petróleo maduros. O tratamento ou descontaminação dessa água tem motivado inúmeras pesquisas, em busca de métodos cada vez mais eficientes e compactos, que demandem menores áreas de instalação e custos. A água produzida que inicialmente representava um volume pequeno em relação à quantidade de petróleo extraído, apresenta-se hoje em maior volume e em ascendência. A preocupação ambiental levou a Petrobras a traçar a meta de descarte zero em seus campos de petróleo terrestres, passando a implementar projetos para injeção de toda essa água em poços de petróleo. Para alcançar esse objetivo, a busca por métodos de tratamento mais eficientes tem crescido, pois as exigências de qualidade da água de injeção são bem mais rigorosas que a de descarte, para teores de sólidos e óleo. Ademais, com esta utilização da água produzida, pretende-se eliminar a captação de água potável para injeção em poços de petróleo, além de evitar a contaminação de corpos aquáticos receptores.

3.4 Tratamento da Água Produzida

É evidente a necessidade de tratar a água produzida, para atender aos requisitos de disposição do efluente, quer sejam estes legais ou operacionais. Os primeiros são impostos pela legislação específica que protege o meio ambiente, enquanto que os outros requisitos são definidos pelas características da formação rochosa onde se pretende injetar a água.

Existem vários processos para separação óleo/água. A escolha do método adequado é função das características do efluente: tamanho das gotas de óleo dispersas, teor de sólidos suspensos e concentração de óleo.

A Figura 3.6 mostra esquematicamente o tratamento e disposição da água produzida, após sua separação do óleo.

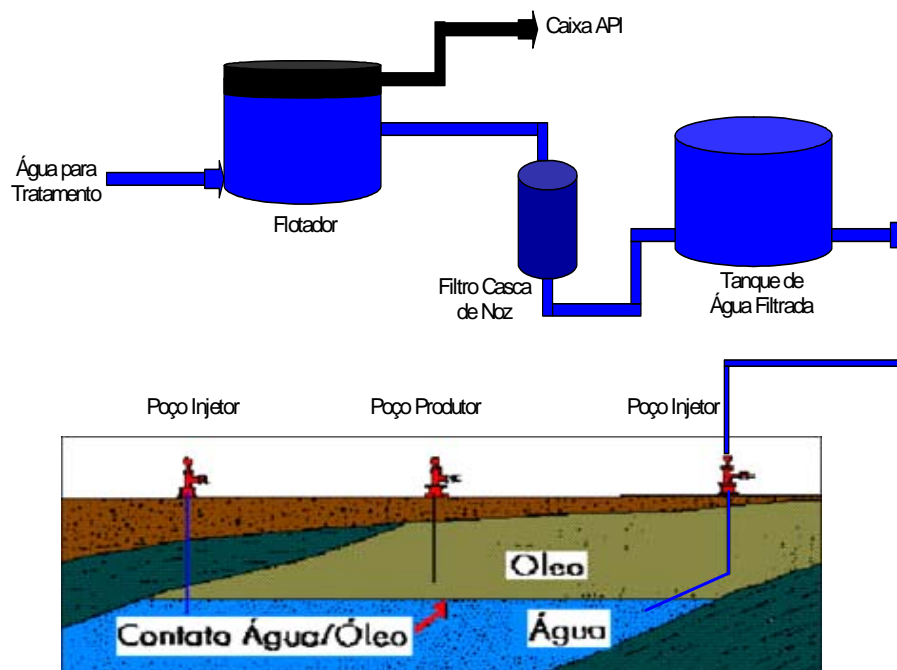


Figura 3.6: Esquemático do tratamento e disposição da água produzida.

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2009.

Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação óleo/água mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação procura recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones aceleram esse processo através da força centrífuga (THOMAS, 2004).

Os separadores gravimétricos são frequentemente utilizados para separação do óleo livre e disperso da água, mas à medida que o tamanho das gotas diminui, esta técnica de separação se torna muito ineficiente. Normalmente, para remoção do óleo emulsificado é utilizada a técnica da flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros floculantes (ELLIS e FISCHER, 1973).

A Tabela 3.3 apresenta o conteúdo de óleos e graxas (TOG) em vários pontos de um típico sistema de tratamento de águas oleosas de uma refinaria de petróleo.

Tabela 3.3 – TOG em várias etapas de um sistema de tratamento de águas oleosas.

Efluente	Concentração, mg/L
Água Produzida	42 a 2000
Separador API	30 a 300
Flotação	5 a 50
Oxidação Biológica	0 a 5

Fonte: Adaptação de CAPPs *et al.*, 1993.

3.4.1 Tratamentos Convencionais

No caso de emulsões estabilizadas por forças eletrostáticas, os mecanismos de desestabilização podem ser avaliados a partir dos mesmos mecanismos que explicam a estabilidade. A coagulação pode ser explicada através do modelo físico da dupla camada elétrica. A adição de um eletrólito inorgânico reduz a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas. A coagulação ocorre quando a interação repulsiva entre as duplas camadas elétricas é suficientemente reduzida, permitindo a aproximação das partículas até que as forças de atração de Van der Waals predominem. A floculação é um fenômeno de agregação de partículas mediante adição de polímeros floculantes. A floculação é geralmente dependente das forças de longo alcance e a repulsão entre as gotas de óleo será mais efetiva contra a agregação quanto maior for a espessura da camada difusa. Agentes coagulantes e floculantes na separação sólido/líquido são frequentemente utilizados em diversos processos industriais. Nos sistemas óleo/água, os surfactantes podem tanto estabilizar, como desestabilizar as gotas de óleo dependendo do tamanho, forma e polaridade das moléculas do surfactante. A colisão entre as gotas pode levar à coalescência, fusão irreversível das gotas, e formação de grandes agregados até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante por uma simples interface (ROSA, 2003).

Segundo LELINSKI (1993), a cinética de coalescência depende principalmente da repulsão química entre os filmes adsorvidos à interface e do seu grau de dessorção. Em processos constituídos de duas ou mais reações consecutivas, a cinética global da reação é

determinada pela etapa mais lenta. O processo de flotação, empregado tradicionalmente para beneficiamento de minérios, tem provado ser muito eficiente em diversas áreas, principalmente no tratamento de efluentes industriais. Atualmente, é um processo imprescindível na remoção de óleos emulsificados de efluentes de refinarias de petróleo, indústria petroquímica e alimentícia. Os processos de flotação são classificados de acordo com o método de geração de bolhas. Baseados nos métodos convencionais de geração de bolhas, tem-se os seguintes processos de flotação: Flotação por Ar Dissolvido (FAD) e Flotação por Ar Induzido (FAI).

O processo de flotação convencional consiste das seguintes etapas (BENNETT, 1988): geração das bolhas de gás (normalmente ar) no interior do efluente; colisão entre as bolhas de gás e as gotas de óleo suspensas na água; adesão das bolhas de gás nas gotas de óleo; e ascensão dos agregados gota de óleo/bolhas até a superfície, onde o óleo é removido.

3.4.2. Tratamentos Não Convencionais

3.4.2.1 Eletroflotação

Usualmente, a indústria petrolífera apresenta grandes volumes de efluentes com pequenas concentrações de óleo, formando emulsões estáveis de óleo/água (HOSNY, 1995).

A separação de emulsões ou partículas coloidais da água é a maior preocupação para várias indústrias, incluindo a petrolífera. Os requisitos para uma eficiente e rápida separação, motivaram as indústrias ao desenvolvimento de processos alternativos. A técnica da eletroflotação é uma alternativa altamente versátil e competitiva para instalação em tanques que requerem grandes áreas; é também competitiva, quando comparada com outras técnicas de flotação, como ar dissolvido e ar disperso. As unidades de eletroflotação são pequenas e compactas e requerem pouca manutenção e custos operacionais menores que outras unidades de flotação. Os efluentes oleosos frequentemente formam emulsões contendo grandes quantidades de agentes surfactantes; eles reduzem a tensão superficial e diminuem o tamanho da gota de óleo a tal ponto, que um grande tempo para separação é requerido. A maioria dos estudos apresentados na literatura, que obtiveram bons resultados na separação de emulsões

óleo / água, usaram ânodos solúveis como ferro ou alumínio, acoplados a cátodos de platina e também usaram um agente floculante para melhorar o processo de flotação. Poucos estudos aplicaram ânodo insolúvel para processos de remoção de óleo (HOSNY, 1992).

De acordo com LEITE *et al.* (2007), no processo de eletrocoagulação são geradas eletroquimicamente bolhas de gás hidrogênio, cloro ou oxigênio, a partir de eletrodos de sacrifício como ânodos consumíveis que acarretam a formação de hidróxidos (Al ou Fe).

Segundo KOREN e SYVERSEN (1995), o grau de separação em uma célula operando com eletrocoagulação atinge valores acima de 99,0% na maior parte dos casos. Porém, durante a aplicação deste processo são geradas grandes quantidades de resíduos (RUBIO *et al.* (2002) e NASCIMENTO (2003)), sendo necessária a manutenção e substituição constante dos eletrodos. Sendo assim, ocorre um maior risco de poluição ambiental e um aumento nos custos do processo.

De acordo com CHEN (2003) e LEITE (2007), a eletroflotação é um processo simples que flota poluentes para a superfície da água, através de minúsculas bolhas de gases hidrogênio e oxigênio ou cloro, gerados por eletrólise da água, na base de um reator eletroquímico. As reações eletroquímicas que ocorrem no cátodo e ânodo são, respectivamente, reações de produção de hidrogênio e oxigênio ou cloro. A tecnologia da eletroflotação é efetiva na remoção de partículas coloidais, óleos, graxas e poluentes orgânicos. As bolhas de gás formadas na superfície do eletrodo fazem contato com as gotas de óleo, são adsorvidas e transportadas para superfície, onde ocorre a remoção do óleo. A eletroflotação tem uma performance melhor que a flotação a ar dissolvido, sedimentação ou flotação induzida. A principal diferença entre este processo e a eletrocoagulação é o uso de eletrodos fabricados com materiais que não apresentam geração de resíduos, como o chumbo e ADE – ânodo dimensionalmente estável ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$). O desenvolvimento de eletrodos estáveis e ativos para produção de oxigênio, foi o impulso para a adoção desta tecnologia.

Na eletroflotação, os gases produzidos H_2 , O_2 e Cl_2 são gerados a partir da eletrólise da água. Nos reatores de eletroflotação são usadas baixas densidades de corrente elétrica (0,1 a $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) e os potenciais de célula são inferiores a 10 V (HOSNY, 1995).

As reações 3.1, 3.2 e 3.3 representam a geração dos gases:



Segundo HOSNY (1992), a eletroflotação apresenta três principais características que a diferenciam de outras técnicas de flotação e constituem suas vantagens:

- a) bolhas de gás dispersas extremamente pequenas, com diâmetro médio de 20 μm . Isto aumenta a área superficial de contato entre gotas de óleo e bolhas de gás. As bolhas de gás formadas são uniformes.
- b) variando a densidade de corrente, é possível criar qualquer concentração de bolhas de gás no meio de flotação; assim, aumentamos as probabilidades de colisões entre gotas de óleo e bolhas de gás.
- c) a seleção de um eletrodo de superfície adequada e condições da solução, permitem obtenção de ótimos resultados de separação.

A necessidade de reduzir o custo dos materiais dos eletrodos e o controle contínuo da densidade de corrente são os motivos para explorar em profundidade a eficiência de uma célula de eletroflotação aplicada à remoção de óleo de efluentes.

As gotas de óleo na emulsão têm diversos tamanhos; somente as gotas maiores são removidas. O processo de eletroflotação é afetado enormemente pelo tamanho das partículas e também pelo tamanho das bolhas de gases hidrogênio e oxigênio gerados na superfície dos eletrodos. Vários fatores influenciam o tamanho das bolhas, como: densidade de corrente, temperatura e curvatura da superfície do eletrodo; mas, o maior efeito decorre do material do eletrodo e do pH do meio (ajustado em 4,5). Além disso, o movimento da bolha dentro da célula é importante para o processo de flotação. A trajetória da bolha é afetada pela

hidrodinâmica e posição dos eletrodos na célula. O sucesso da eletroflotação depende sobretudo da presença de volume suficiente de bolhas de gás, em relação às partículas. Entretanto, grande volume de gás pode levar à coalescência das bolhas. Este é um critério difícil de ajustar em um processo de flotação convencional; contudo, é relativamente fácil de ajustar em um processo de eletroflotação (HOSNY, 1995).

MARKHASIN *et al.* (1981), disseram que partículas de petróleo menores que 2,5 μm não podem ser removidas do efluente por eletroflotação, a menos que tais partículas tornem-se maiores. FUKUI e YUU (1993) reportaram que a taxa de flotação depende fortemente das cargas da partícula e da bolha. Entretanto, a medida da carga de uma pequena bolha de gás não é fácil de determinar e poucos investigadores medem o potencial zeta da bolha. Os resultados indicam que a máxima taxa de flotação é atingida quando o potencial zeta das bolhas e partículas têm sinais opostos.

A eficiência na remoção de poluentes é largamente dependente do tamanho das bolhas formadas. O consumo de energia é função do projeto da célula, materiais do eletrodo, condições operacionais, densidade de corrente e condutividade da água, entre outros. A variação de tamanho das bolhas depende do pH da água e do material do eletrodo. As bolhas de hidrogênio são menores em pH neutro; para as bolhas de oxigênio, há aumento de tamanho com o pH. O material do cátodo afeta o tamanho das bolhas de hidrogênio. Verificou-se que o incremento de pH na câmara catódica e o decréscimo de pH na câmara anódica são muito rápidos, quando não é utilizada solução tampão. A eficiência da eletroflotação deve-se, primariamente, à geração de bolhas pequenas e uniformes; isto porque bolhas pequenas conduzem a grande área superficial para ligar-se à partícula. Mais de 90% das bolhas geradas na eletroflotação situam-se entre 15 e 45 μm , para ânodo dimensionalmente estável (ADE) à base de titânio. Em contrapartida, o tamanho de bolhas num flotador a ar dissolvido (FAD) situa-se entre 50 e 70 μm (CHEN, 2003).

BURNS *et al.* (1997) *apud* CHEN (2003) reportaram que valores de tamanho de bolhas de gás entre 46,4 e 57,5 μm podem ser obtidos em um flotador a ar dissolvido, quando a pressão varia de 635 para 414 KPa. As bolhas de gás dependem também da densidade de corrente. Além do tamanho da bolha, o fluxo de bolhas, definido como o número de bolhas de gás por segundo por unidade de área da célula de flotação, também desempenham uma função

na flotação, recuperando partículas de diferentes tamanhos. Uma redução no tamanho das bolhas de gás foi observada com o aumento da intensidade de corrente (CHEN, 2003).

Segundo BURNS *et al.* (1997), a redução no tamanho da bolha com aumento da densidade de corrente é verdadeiro somente para baixos valores de densidade de corrente. Quando a densidade de corrente é maior que 200 A/m^2 , as bolhas de gás variam de 20 a 38 μm .

Experimentos conduzidos por HOSNY (1992), em água contendo 350 mg/L de óleo emulsionado, mostraram que a porcentagem de óleo removido aumentou com o incremento da corrente elétrica, até um valor ótimo de 1,2 A (60% de óleo removido). Mais incremento na corrente reduz levemente a taxa de remoção de óleo (56% a 3,6 A). Inicialmente, incrementando a corrente acentua-se a geração dos gases hidrogênio e oxigênio nas superfícies dos eletrodos. Isto leva a um aumento no número de bolhas de gás dentro da célula. Conseqüentemente, a ligação entre bolhas de gás e gotas de óleo aumenta e mais gotas de óleo são carregadas para cima pelas bolhas de gás. Entretanto, aumentando mais a corrente, acima do valor ótimo, cresce muito o número de bolhas de gás geradas. Há então uma grande probabilidade das bolhas de gás coalescerem em vez de unirem-se às gotas de óleo.

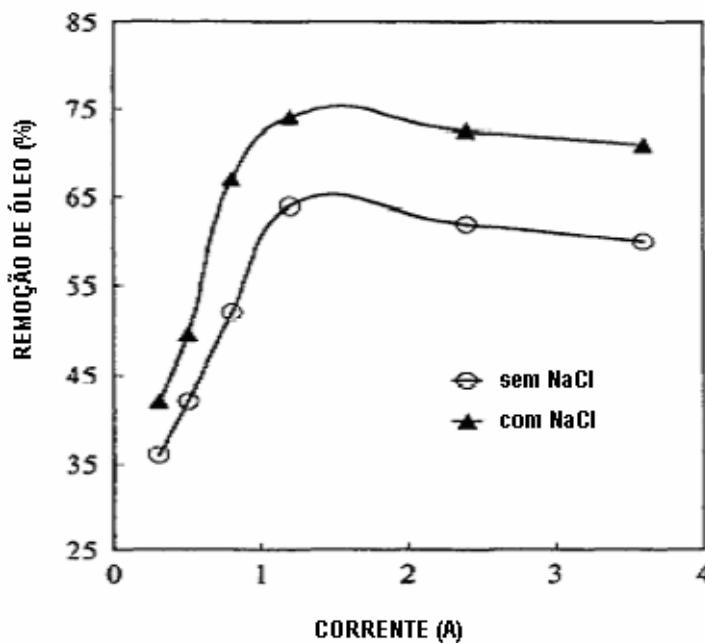


Figura 3.7 – Efeito da corrente na remoção de óleo

Fonte: Adaptação de HOSNY, 1995.

HOSNY (1992) verificou que a presença de cloreto de sódio (3,5% em peso) produz um significativo aumento na remoção de óleo. Experimentalmente, verificou-se um aumento de 60 para 70% na remoção de óleo, para a corrente ótima de 1,2 A, equivalente a 100 A/m² de densidade de corrente. A presença de cloreto de sódio reduz o tamanho das bolhas de gás, especialmente do hidrogênio. Como as bolhas menores sobem mais lentamente para a superfície, aumenta a probabilidade de colisões com gotas de óleo, levando a uma melhoria no processo de remoção de óleo.

Quando a condutividade é baixa, a aplicação direta de eletroflotação consome grandes quantidades de energia. Neste caso, deve-se adicionar cloreto de sódio (CHEN, 2003). A corrente elétrica é uma variável chave no controle da eficiência do processo de flotação. A condutividade da emulsão afeta enormemente a voltagem da célula; experimentos conduzidos por HOSNY (1995), com emulsões contendo 3,5% em peso de cloreto de sódio, mostram uma redução no consumo de energia e na voltagem da célula. De uma forma geral, a remoção de óleo por eletroflotação será mais efetiva em efluentes oleosos originados da água do mar ou que tenham a presença de cloreto de sódio.

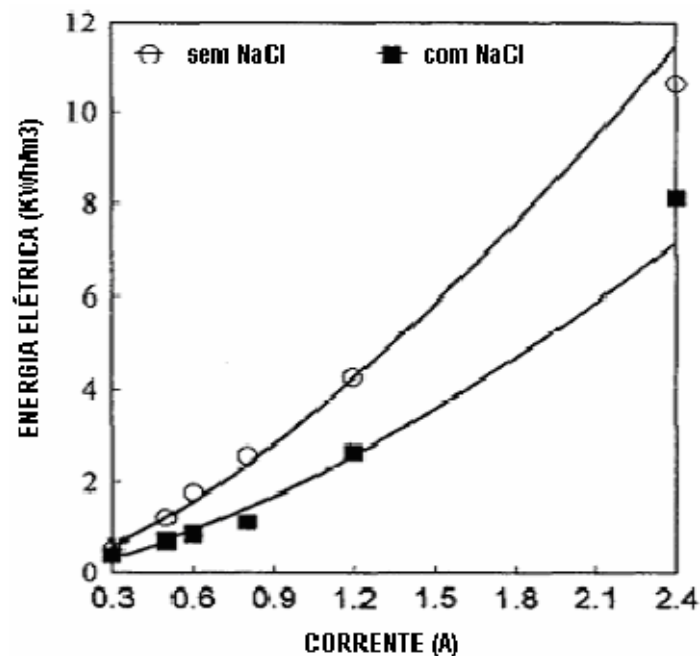


Figura 3.8 – Consumo de energia elétrica em função da corrente

Fonte: Adaptação de HOSNY, 1995.

Usualmente, um ânodo é instalado no fundo, enquanto que uma tela de aço inoxidável – cátodo é fixada 10 a 50 mm acima do ânodo. O arranjo de eletrodos não pode garantir uma dispersão rápida das bolhas de oxigênio geradas no ânodo, dentro do fluxo do efluente, afetando a eficiência da flotação. Além disso, se a condutividade do efluente é baixa, o consumo de energia será inaceitavelmente alto, devido ao grande espaço entre os eletrodos, requerido para prevenir o curto-circuito entre o cátodo e o ânodo. As condições da superfície do eletrodo afetam o tamanho da bolha; superfície de aço inoxidável polido gera bolhas pequenas. O potencial ôhmico da gota é proporcional à distância entre eletrodos; reduzir essa distância é de grande importância para reduzir o consumo de energia na eletrólise (CHEN, 2003).

CHEN *et al.* (2002) propuseram e testaram um arranjo inédito de eletrodos, com ânodo e cátodo colocados no mesmo plano. Foi obtida flotação efetiva, porque houve rápida dispersão de pequenas bolhas geradas no efluente; isto é tão importante quanto a geração de pequenas bolhas. Quando não há essa rápida dispersão, pode ocorrer a coalescência de algumas bolhas, formando bolhas maiores.

O sistema de eletrodos é a parte mais importante, sendo considerado o coração da unidade de eletroflotação. Apesar de ferro, alumínio e aço inoxidável serem baratos, facilmente acessíveis e aptos a realizarem simultaneamente eletrocoagulação e eletroflotação, eles são anodicamente solúveis (consumíveis). As bolhas geradas por eletrodos parcialmente consumidos, geralmente são grandes, devido à superfície áspera do eletrodo. A recente descoberta de ânodos $\text{Ti} / \text{IrO}_x - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{SnO}_2$, que têm estabilidade eletroquímica extremamente alta e boa atividade eletrocatalítica para geração de oxigênio. O tempo de vida do eletrodo é fortemente dependente da densidade de corrente utilizada (CHEN, 2003).

Ânodos dimensionalmente estáveis (ADE), inventados na década de 60, tornaram-se os mais importantes eletrodos na engenharia eletroquímica. O óxido de rutênio (RuO_2) é reconhecido como o mais atrativo óxido para eletrocatalise. Ele apresenta excelente atividade na geração de gás oxigênio (CHEN, 2005).

A concentração de óleo dentro da célula de flotação cresce com a altura medida a partir do fundo da célula. A eficiência da célula de eletroflotação melhora com o aumento da

concentração inicial de óleo e do tempo de flotação, até certo nível. Um modelo cinético de primeira ordem foi aplicado satisfatoriamente por HOSNY (1992), para representar o processo de remoção de óleo.

Segundo MANSOUR & CHALBI (2006), os dados experimentais da cinética de remoção do óleo podem ser correlacionados a partir de um modelo cinético de primeira ordem, em que a taxa de remoção de óleo de uma emulsão óleo-água pode ser representada pela Equação 3.1:

$$V \frac{dC}{dt} = -A.k.C_0 \quad (3.1)$$

onde:

- k - constante cinética de remoção, $m.s^{-1}$;
- C_0 - concentração inicial de óleo no efluente, $mg.L^{-1}$;
- t - tempo de flotação, s;
- V - volume da célula de eletroflotação, m^3 ;
- A - área dos eletrodos, m^2 .

A solução da equação acima pode ser obtida através de sua integração, resultando nas Equações 3.2 e 3.3:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k' t \quad (3.2)$$

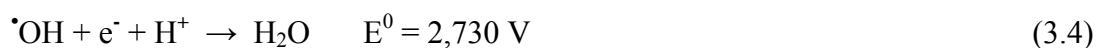
onde k' é dado por:

$$k' = \frac{A.k}{V} \quad (3.3)$$

3.4.2.2 Processo Fenton

Métodos convencionais são frequentemente pouco eficientes para o tratamento da água produzida. Qualquer processo que requer filtração, floculação ou adsorção, produz mais resíduos oleosos concentrados, o que dificulta sua disposição. Nesse contexto, processos como os oxidativos avançados apresentam-se como uma alternativa bastante atrativa para tratamento ou pré-tratamento de efluentes oleosos (MORAES *et al.*, 2004).

Os processos oxidativos avançados (POA) têm atraído grande interesse das comunidades científica e industrial. Tais processos são baseados na formação do radical livre hidroxil ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo, com potencial de oxirredução superior ao do ozônio e levemente inferior ao do flúor, e não seletivo, atuando como agente oxidante intermediário com tempo de meia vida da ordem de milissegundos. Devido ao seu alto potencial padrão de redução (Reação 3.4), ele é capaz de oxidar uma ampla variedade de compostos orgânicos a gás carbônico, água e íons inorgânicos provenientes dos heteroátomos (NOGUEIRA *et al.*, 2007); (JULIO *et al.*, 2006).



Os radicais hidroxil são fortes oxidantes, que reagem com a maioria dos contaminantes orgânicos, em taxas de difusão controladas, próximas de 10^9 a $10^{10} \text{ m}^{-1}\text{s}^{-1}$. O mecanismo mais comum para a oxidação pelos radicais hidroxil é a adição eletrofílica em compostos insaturados ou aromáticos, enquanto que a abstração de hidrogênio frequentemente ocorre em compostos saturados (WATTS *et al.*, 2000).

O peróxido de hidrogênio é utilizado para a geração de radicais hidroxil; entretanto, é necessária a adição de ativadores, como sais de ferro, ozônio e/ou luz ultravioleta, para produzir a alta taxa de radicais requerida. Os radicais livres ($\text{HO}\bullet$) formados atacam o composto orgânico, levando à sua oxidação completa, produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes (LANGE *et al.*, 2006).

A reação de Fenton é considerada entre os mais promissores métodos de oxidação avançados para remediação de efluentes, degradando compostos orgânicos (MACHULEK *et al.*, 2007).

Segundo FLOTRON *et al.* (2005), o reagente Fenton pode ser usado no tratamento de hidrocarbonetos aromáticos, poluentes de baixa biodegradabilidade. É interessante sua aplicação, devido ao custo mais moderado, simples operação e avançado potencial oxidativo, devido à formação de radicais hidroxil, que são as espécies oxidantes formadas em soluções aquosas.

De acordo com NOGUEIRA *et al.* (2007), o radical hidroxil é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes ozônio e peróxido de hidrogênio com ou sem irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. A reação de Fenton é apresentada na reação 3.5, onde o radical hidroxil é a espécie oxidante neste sistema, capaz de oxidar várias classes de compostos orgânicos em uma reação espontânea que ocorre no escuro.



Na ausência de um substrato, o radical hidroxil formado pode oxidar outro íon Fe(II), como na reação 3.6:



Os íons férricos formados podem decompor H_2O_2 , cujos passos são dependentes do pH, como mostrado nas reações 3.7 a 3.11, formando também íons ferrosos e radicais:





Como pode ser observado na reação 3.11, o peróxido de hidrogênio pode também atuar como seqüestrador de radical hidroxil, formando o radical peroxil ($\text{HO}_2\cdot$), o qual apresenta um menor potencial de redução ($E^0 = 1,42 \text{ V}$) que o radical ($\cdot\text{OH}$), $E^0 = 2,730 \text{ V}$, prejudicando o processo de degradação. Isto ocorre na presença de excesso de peróxido de hidrogênio, pois neste caso a concentração de Fe^{2+} no meio é baixa em relação à de Fe^{3+} uma vez que a reação entre Fe^{3+} e H_2O_2 (equação 3.7) é muito mais lenta que a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de Fe^{2+} (reação 3.5). O efeito prejudicial do excesso de H_2O_2 na degradação de compostos orgânicos foi observado, o que demanda uma atenção especial para a utilização da concentração adequada (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

De acordo com AGUIAR *et al.* (2007), a alta reatividade do radical hidroxil resulta em reações rápidas e inespecíficas com os distintos substratos. Quando é utilizado Fe^{3+} ao invés de Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio em excesso, outros radicais de menor potencialidade de oxidação também são formados, como hidroperoxila ($\text{HO}_2\cdot$) e ânion superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$). O radical hidroxil pode atuar como um eletrófilo ou como um nucleófilo, atacando moléculas orgânicas pela abstração de hidrogênio ou acoplando-se em duplas ligações e anéis aromáticos (hidroxilação), inclusive em posições substituídas, causando reações como desmetoxilação, desalogenação, desalquilação, desnitração, desaminação e descarboxilação. Apesar da maior velocidade de reação entre Fe^{2+} e peróxido de hidrogênio, a utilização de Fe^{3+} é mais conveniente, pois neste estado de oxidação, o ferro é mais abundante e apresenta menor custo. A decomposição de H_2O_2 por Fe^{3+} gera a espécie reduzida Fe^{2+} , que também reage com H_2O_2 .



Como ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} são coagulantes, o reagente de Fenton pode ter a dupla função de oxidação e coagulação nos processos de tratamento. Não há a possibilidade de formação dos indesejáveis compostos halogenados durante o processo de oxidação com o reagente de Fenton (JULIO *et al.*, 2006).

Uma moderna interpretação do mecanismo Fenton, considera que outros oxidantes intermediários, como complexos de ferro de alta valência ($\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e $\text{Fe}^{4+}_{(\text{aq})}$) são formados durante oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} (AGUIAR *et al.*, 2007).

A utilização de sais de ferro para decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio, apresenta-se como uma solução de custo menos elevado em relação aos outros processos oxidativos avançados, pois utiliza um catalisador de baixo custo, o sulfato ferroso, que é resíduo de indústrias de produção de aço (CHAMARRO *et al.*, 2001).

A potencialidade deste processo para o tratamento de efluentes é enfatizada devido à simplicidade de sua aplicação, pois a reação ocorre à temperatura e pressão ambientes, não requerendo nenhum reagente ou equipamento especial e se aplica a uma grande variedade de compostos. Além disso, o ferro é o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre. Apesar de tradicionalmente aceito que o radical hidroxil é a espécie que inicia a oxidação de compostos orgânicos na reação de Fenton, alguns estudos têm sugerido outras espécies oxidantes, como intermediários de ferro de alta valência, como FeO_3^+ e o íon ferril FeO_2^+ . É na remoção de cor e compostos orgânicos que o processo Fenton surge como uma alternativa viável ao tratamento de diversos efluentes. Ele pode ser usado como único, pré e pós-tratamento de efluentes. Vários fatores influenciam a velocidade de degradação, como a estrutura química do contaminante, pH, concentração de ferro e de peróxido de hidrogênio e a carga orgânica presente (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

A eficiência da oxidação empregando reagente de Fenton depende das condições do meio de reação (BIDGA, 1995), sendo muito importante o estudo de fatores como: dosagem de reagentes, a relação entre a dosagem de oxidante e catalisador, tipo de catalisador, tempo de reação, pH do meio e temperatura.

O cobre também atua como um catalisador na decomposição do peróxido de hidrogênio (reação de Fenton cuprosa), de modo similar ao ferro. Nesta reação, o complexo formado entre H_2O_2 e o metal é mais estável que na reação de Fenton ferrosa. A reação de Fenton cuprosa é aproximadamente três vezes mais rápida que a ferrosa; no entanto, a estabilidade do Cu^{1+} em solução aquosa depende da presença de compostos que reduzam constantemente Cu^{2+} a Cu^{1+} (AGUIAR *et al.*, 2007).

O reagente de Fenton pode ter diferentes funções de tratamento, dependendo da relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$. Quando a quantidade de Fe^{2+} excede a de peróxido de hidrogênio, o tratamento tende a apresentar um efeito de coagulação química. Já com a relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ contrária, o tratamento tem o efeito de oxidação química (NEYENS e BAYENS (2003), JULIO *et al.* (2006)).

A definição da faixa de dosagem de reagentes varia de acordo com o tipo de efluente. A faixa típica de relação $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ é de 5:1 a 25:1 em massa. As taxas de reação com reagente de Fenton aumentam com o aumento da temperatura. Entretanto, quando a temperatura aumenta acima de 40 – 50 °C, a eficiência de utilização do H_2O_2 diminui, devido à sua acelerada decomposição em H_2O e O_2 . A maioria das aplicações comerciais do reagente de Fenton ocorre a temperaturas entre 20 e 40 °C (ALVES, 2004).

O tempo de reação depende de variáveis como temperatura e dosagem de reagentes. O término da oxidação depende da relação entre peróxido de hidrogênio e substrato (composto orgânico), e a taxa de oxidação é determinada pela concentração inicial de ferro e pela temperatura (BIDGA (1995), KANG e HWANG (2000)).

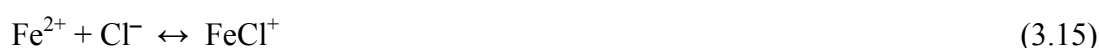
A irradiação com luz ultravioleta aumenta a taxa de degradação do contaminante, principalmente por estimular a redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} (BACARDIT *et al.*, 2007). Esse processo é chamado Foto-Fenton e é mostrado na reação 3.14:



A redução de fenol e carbono orgânico total, promovidos em um processo Fenton, em meio moderadamente salino, foi melhorado com a utilização do processo foto-Fenton (MACIEL *et al.*, 2004).

A irradiação com luz não é interessante na indústria petrolífera, para o tratamento da água produzida, devido à alta taxa de deposição de material sólido opaco na superfície do vidro que envolve a lâmpada, o que reduz muito a eficiência do processo.

A salinidade reduz a eficiência do processo de degradação de poluentes (MORAES *et al.*, 2004). Segundo BACARDIT *et al.* (2007), a presença de íons inorgânicos, como cloreto ou sulfato, podem reduzir a eficiência do processo de oxidação baseado no radical hidroxil. Tais ânions podem capturar o radical hidroxil, produzindo radicais aniônicos menos reativos, que podem reagir com o peróxido de hidrogênio. A interação do cloreto no mecanismo Fenton, pode ser devido à complexação de Fe^{2+} para Fe^{3+} com Cl^- , conforme reações 3.15 a 3.18, ou captura do radical hidroxil (reação 3.19), que pode promover a geração de radicais Cl^\bullet , que são menos reativos que o radical hidroxil:



Na presença de Cl^- ocorre a captura do radical $\bullet\text{OH}$:



MACHULEK *et al.*, (2007) estudaram o efeito de ânions cloreto (Cl^-) no processo Foto-Fenton, atuando no controle do pH do meio reacional para contornar o efeito negativo dos íons Cl^- . Verificou-se experimentalmente que mantendo pH 3 durante a reação, a eficiência do processo praticamente não se altera. Para outros valores de pH, a interferência do ânion é muito prejudicial ao processo Fenton.

De acordo com BIDGA (1995), o processo de oxidação empregando reagente de Fenton é composto por quatro estágios, que são:

- a) ajuste de pH: a faixa ideal é entre 3 e 4; para valores de pH elevados, ocorre a precipitação de Fe^{3+} .
- b) reação de oxidação: processada em um reator não pressurizado e com agitação. É feita a adição de sulfato ferroso e peróxido de hidrogênio.

c) neutralização e coagulação: deve ser feito um ajuste de pH na faixa de 6 a 9, para precipitar hidróxido de ferro. Nessa etapa, há a possibilidade de remoção de outros metais pesados por precipitação.

d) precipitação: o hidróxido de ferro e alguns metais pesados precipitam e podem ser removidos da solução.

A principal limitação do processo Fenton é a estreita faixa de pH em que a eficiência de degradação é máxima (2,5 a 3,0), que tem sido contornada com a utilização de complexos orgânicos de ferro que estabilizam o ferro em uma faixa mais ampla de pH (NOGUEIRA *et al.*, 2007).

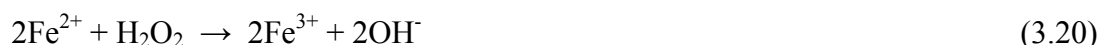
O pH da reação é muito importante, em virtude de vários fatores, como a estabilidade dos reagentes empregados; tanto o peróxido de hidrogênio quanto os íons ferrosos são mais estáveis em pH ácido (KUO, 1992). Em pH alcalino, o peróxido de hidrogênio é instável, podendo ser decomposto em H₂O e O₂ e seu potencial de oxidação diminui. O potencial de oxidação dos radicais hidroxil diminui com o aumento do pH, sendo $E^0_{(pH=0)} = 2,8 \text{ V}$ em meio ácido e, em meio básico, tem-se $E^0_{(pH=14)} = 1,95 \text{ V}$, (KIM *et al.*, 1997).

Segundo KIWI *et al.* (2000), diversos experimentos comprovaram que para pH próximo de 3, o radical $\cdot\text{OH}$ é a espécie mais ativa na degradação de compostos orgânicos. A faixa de pH ótima para reação ocorre entre 3 e 6 (ALVES, 2004). Nos experimentos desenvolvidos por LANGE *et al.* (2006), na etapa de oxidação, o pH da amostra foi ajustado com ácido sulfúrico. A seguir foram adicionados FeSO₄.7H₂O e H₂O₂ (30% em volume) sob agitação. Na etapa de neutralização, adicionou-se cal, deixando o sistema em repouso para que a sedimentação ocorresse. Os fatores selecionados para investigação do processo oxidativo, foram: dosagem de reagentes, tempo de reação e pH, sendo mantida a temperatura ambiente em todos os experimentos.

Embora o processo padrão de Fenton use peróxido de hidrogênio diluído, com excesso de ferro II, várias modificações têm sido desenvolvidas para aplicações ambientais específicas, incluindo catálise de ferro para promover reações em pH neutro (WATTS *et al.*,

2000). As reações de Fenton têm sido investigadas especificamente para o tratamento das frações de petróleo e compostos relacionados, nos solos e águas subterrâneas. A fração aromática, e mais tóxica, foi a mais efetivamente oxidada, compara à fração alifática, usando menor quantidade de peróxido de hidrogênio e pH próximo de neutro.

Para $\text{pH} < 1$, a reação restringe-se à oxidação de Fe^{2+} por peróxido de hidrogênio, conforme reação 3.20 (KREMER, 2003).



Para $\text{pH} > 4$, íons Fe precipitam na forma de hidróxidos. O range ótimo de pH é 3 a 3,5, onde $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ é a espécie férrica predominante em solução (MORAES *et al.*, 2004).

COELHO *et al.* (2006) utilizaram cinética de primeira ordem para processo Fenton, com bons resultados ($R^2 = 0,814$); as concentrações utilizadas de reagentes foram 4 g.L^{-1} de H_2O_2 e $0,4 \text{ g.L}^{-1}$ de íons Fe^{2+} . O valor da constante cinética obtida foi $0,044 \text{ min}^{-1}$. CELIN *et al.* (2003) e RODRIGUEZ *et al.* (2003) propuseram modelos cinéticos de primeira ou pseudo-primeira ordem.

3.4.2.3 Processo Combinado

Foi estudado por ROSA (2003), um processo de tratamento combinado para águas oleosas derivadas da indústria do petróleo. Trata-se de um processo de floculação – flotação (FF), baseado nas técnicas de floculação pneumática em linha, seguida de separação por flotação. Nas melhores condições operacionais, o processo apresentou remoções de óleo da ordem de 90%.

JULIO *et al.* (2006) utilizaram reagente Fenton com flotação por ar dissolvido e filtração, na remoção de substâncias húmicas da água. Foram obtidas remoções da ordem de 50 a 60%.

GARCÍA-MONTAÑO *et al.* (2006) apresentaram um processo combinado Foto-Fenton com reator batelada aeróbico para tratamento de efluente têxtil. O processo Fenton foi

utilizado como um pré-tratamento de um tratamento biológico secundário. As remoções de carbono orgânico dissolvido foram da ordem de 80%.

Não foi encontrada na literatura, nenhuma referência ao tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton.

4. Materiais e Métodos

4.1 Preparo da Água Produzida Sintética

A água produzida foi sintetizada no Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP). A síntese foi necessária, devido às grandes flutuações de composição da água produzida real, o que impossibilitava o estudo isolado dos efeitos dos parâmetros envolvidos no processo de tratamento.

O petróleo utilizado no preparo da água produzida sintética foi obtido junto à Petrobras S. A., na Estação Central de Bonsucesso, localizada no município de Carmópolis-SE. O óleo apresenta as características apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características do petróleo da Estação de Bonsucesso, Carmópolis-SE

Parâmetro	Valor
BSW (% vol)	0,50
Grau API	23,80
Densidade 20/4 (g/cm ³)	0,9073
Salinidade (mg NaCl / L)	375,06
Viscosidade a 0 °F (cP)	120,3
Viscosidade a 22 °F (cP)	65,9
Viscosidade a 40 °F (cP)	44,8
Ponto de Fluidez (°C)	+ 15

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2009.

A água produzida sintética foi obtida utilizando cloreto de sódio comercial para preparo de salmoura, até atingir valor de salinidade de 100.000 mg/L. Nesta solução foi acrescentado petróleo suficiente para se obter um teor de óleos e graxas da ordem de 400 mg/L. A salmoura e o petróleo foram agitados utilizando o Ultra Turrax (modelo T50 Janke & Kunkel Ika Labortechnik – Alemanha – Figura 4.1) na velocidade de 8.000 rpm durante 30 minutos.



Figura 4.1 – Ultra Turrax modelo T50.

4.2 Processo Fenton

O processo Fenton foi realizado em um reator de 2L, contendo 1L de água produzida sintética, sob agitação e à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), durante 180 minutos.

Adicionou-se sulfato ferroso como fonte de íons ferrosos (Fe^{2+}) até obter concentrações deste íon de 30, 100 e 150 mg/L. Em seguida adicionou-se peróxido de hidrogênio nas concentrações de 250, 500 e 1500 mg/L. O pH reacional foi ajustado inicialmente nos valores 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0, utilizando soluções de HCl (0,1 M) e NaOH (0,1 M).

Amostras representativas do sistema foram tomadas nos tempos 0, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos. Nos recipientes de vidro de 60 mL, onde foram acondicionadas as amostras a analisar, colocou-se previamente 25,0 mL de solvente (S-316) para extração do óleo e adicionou-se 25,0 mL da amostra; foi colocado 1,0 mL de solução 1:1 de ácido clorídrico, seguindo orientação do método de análise para determinação do teor de óleos e graxas por absorção do infravermelho (ASTM D-1129). Assim, o pH da amostra caiu para 1,0, o que interrompeu a reação de Fenton. A amostra foi então mantida sob refrigeração a 4,0 °C, até o momento da análise.

4.3 Construção do Reator

Foi projetado e montado um reator tubular com diâmetro interno de 0,10m e capacidade volumétrica de 15L, para operação em batelada (Figura 4.1). Sua estrutura foi confeccionada em acrílico, com 4 pontos de coleta de amostras em seu eixo longitudinal.

Na parte superior do vaso tubular, está conectada uma caixa retangular que promove a separação do óleo flotado. Na parte inferior encontram-se os eletrodos.

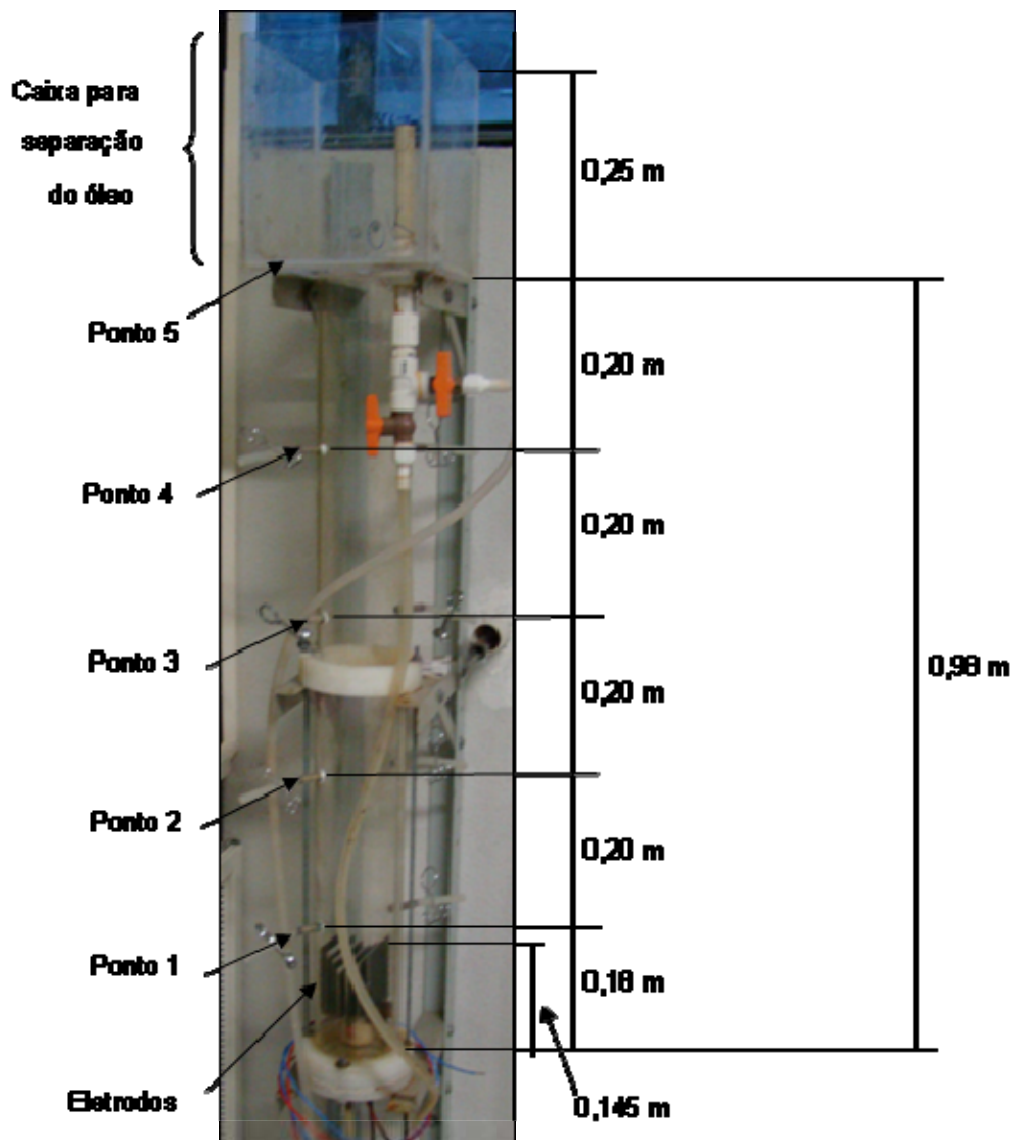


Figura 4.2 – Detalhes do corpo do reator, mostrando os pontos de coleta de amostras e as distâncias entre eles.

A Figura 4.3 mostra o detalhe dos eletrodos expandidos utilizados.

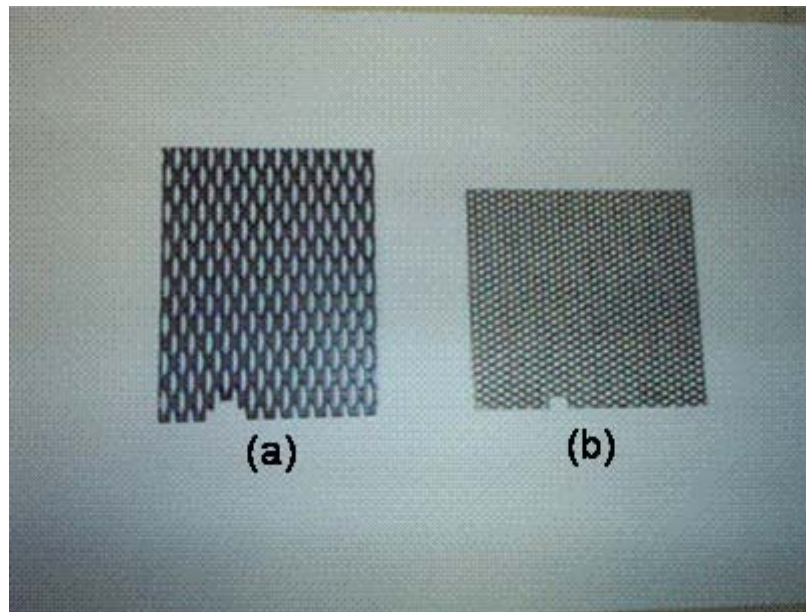


Figura 4.3 – Detalhes dos eletrodos utilizados: a) Ânodo de DAS ^(R) De Nora $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$; b) Cátodo de aço inoxidável 316.

A Figura 4.4 mostra a montagem e distribuição dos eletrodos na base do reator.

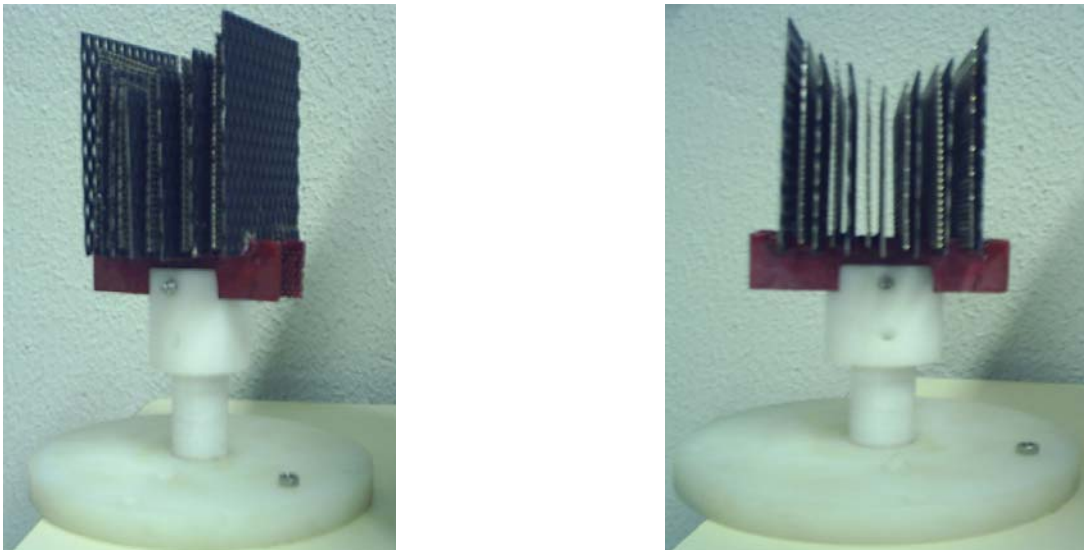


Figura 4.4 – Base do reator com as placas do cátodo e ânodo soldadas.

As dimensões dos eletrodos foram alteradas, mas a área de cada placa foi mantida constante ($123,5 \text{ cm}^2$) e eles foram montados de forma alternada ânodo/cátodo, distantes entre

si 6 mm, com o objetivo de ocupar toda a área transversal do reator, o qual apresenta uma distribuição de potencial de primeira ordem. A área total do ânodo, constituído de 7 placas, é de 864,5 cm²; o cátodo, com 6 placas, totaliza uma área de 741,0 cm².

4.4 Eletroflotação

No estudo do processo de eletroflotação, foi avaliada a variável independente diferença de potencial (ddp), aplicada aos eletrodos através de uma fonte estabilizadora Tectrol –modelo TCA 15-20XR1A – indústria brasileira, pelo modo galvanostático em 03 ordens de grandeza: 3,0; 4,0 e 5,0 V. O modo operacional foi em batelada.

Foi selecionado para este trabalho, em virtude da alta salinidade da água produzida (grande quantidade de íons Cl⁻), o ânodo (DAS^(R) De Nora Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂), que ativa a geração de gás cloro (Cl₂).

Para cada experimento foi anotada a corrente elétrica I(A) e coletadas amostras do efluente em diferentes alturas do reator em função do tempo, para obtenção da cinética e distribuição da concentração do TOG no reator. A variável dependente foi a taxa de remoção de óleo e o consumo de energia por unidade de volume de efluente tratado, para um tempo total de eletrólise de 60 minutos.

No início do processo foram preparados 1,5 L de solução salina, com a mesma concentração de NaCl da água produzida sintética. Esta solução foi adicionada ao reator, que teve os eletrodos ativados com uma diferença de potencial (ddp) mínima de 2 V, com o objetivo de evitar a adesão do óleo na superfície dos eletrodos. À medida que o reator era alimentado com água produzida sintética, pela parte superior, o volume de solução salina (1,5 L) era removido pela parte inferior do reator, para evitar a diluição do efluente. Ao completar o volume de trabalho, a ddp era fixada no valor estabelecido e iniciado o tratamento com eletroflotação através da geração de bolhas.

Foram coletados 15 mL de amostra em intervalos de tempos predeterminados e acondicionados em recipientes de vidro de 60 mL, onde foram adicionados previamente 15,0

mL de solvente (S-316) para extração do óleo; a mistura foi mantida sob refrigeração a 4,0 °C até o momento da análise.

O consumo de energia por m³ de água produzida sintética tratada, foi calculado por meio da Equação (4.1):

$$CE = \frac{ddp \cdot I_e \cdot t_{oper}}{V_{trat}} \quad (4.1)$$

onde:

CE - consumo energético por unidade de volume do efluente tratado, W h m⁻³;

ddp - diferença de potencial médio da célula, V;

I_e - intensidade de corrente elétrica de eletrólise, A;

V_{trat} - volume de efluente tratado, m³;

t_{oper} - tempo de eletrólise, h;

A taxa de fluxo volumétrico de gás ou velocidade de fluxo de bolhas, foi calculada através da Equação (4.2) (VOGT (1987) *apud* LEITE (2008)):

$$V_g = \frac{R \cdot T \cdot j_e}{\eta_e \cdot F \cdot P} \cdot 10^6 \quad (4.2)$$

onde:

V_g - taxa de fluxo volumétrico de gás, cm³ s⁻¹;

R - constante dos gases ideais, (8,310 J mol⁻¹ K⁻¹);

T - temperatura, K;

j_e - densidade de corrente elétrica, A cm⁻²;

η_e - número de elétrons que participam da reação;

F - constante de Faraday (96500 C mol⁻¹);

P - pressão atmosférica (10,1 N cm⁻²).

4.5 Processo Combinado

4.5.1 Processo Combinado com Água Produzida Sintética

Com o objetivo de estudar o processo, combinando reagente Fenton com eletroflotação, esta etapa foi realizada no reator de eletroflotação, alimentando-se os reagentes Fenton nas laterais do reator. O processo combinado foi iniciado ao mesmo tempo, utilizando as condições ótimas determinadas nas etapas anteriores: $[\text{Fe}^{2+}]$; $[\text{H}_2\text{O}_2]$; pH; ddp.

Inicialmente preparou-se a água produzida sintética nas condições ótimas de trabalho, ajustando seu pH inicial com soluções de HCl (0,1M) e NaOH (0,1M). Foi adicionada a solução de Fe^{2+} à água produzida sintética e alimentado o reator com os eletrodos ativados por uma ddp mínima (2,0 V). No instante inicial ($t = 0$) foi alterada a ddp para a condição ótima e alimentado o peróxido de hidrogênio no ponto de coleta 1 (Figura 4.2).

Foram tomados 15 mL de amostra em intervalos de tempos predeterminados, nos 5 pontos de coleta do reator e acondicionados em recipientes de vidro de 60 mL, onde se colocaram previamente 15,0 mL de solvente (S-316) para extração do óleo e 1,0 mL de solução 1:1 de ácido clorídrico. O pH da amostra caiu para 1,0, interrompendo a reação de Fenton; a mistura foi mantida sob refrigeração a 4,0 °C até o momento da análise. As análises das respostas foram as mesmas descritas anteriormente.

4.5.2 Processo Combinado com Água Produzida Real

A água produzida foi oriunda da extração de petróleo, obtida junto à Petrobras na Estação Central de Bonsucesso, localizada em Carmópolis-SE. As amostras foram coletadas na entrada do tanque primário, que recebe toda a água separada nas diversas estações de tratamento do Campo de Carmópolis. No momento das coletas, a bomba de transferência da caixa API (caixa de separação água/óleo) para o referido tanque foi mantida desligada, para não interferir na composição da água amostrada.

Para preservação da amostra, corrigiu-se o pH inicial de 6,76 para 2, através de uma solução de HCl (0,1 M); ela foi mantida sob refrigeração a 4 °C, em freezer instalado no Laboratório de Minimização e Tratamento de Efluentes (LMTE), do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP).

A Tabela 4.2 fornece a composição da água produzida real, utilizada no experimento.

Tabela 4.2 – Análise físico-química da água produzida real

Característica	Resultado (mg/L)
Salinidade (NaCl)	131.660
Densidade a 20/4	1,0884
pH	6,5
Alcalinidade Total	99
Dureza Total	29.997
Cloretos	79.794
Ferro Total	48
Cálcio	10.854
Magnésio	712
Sódio + Potássio	37.988
Bicarbonatos	121
Sulfatos	25

Fonte: Adaptação de PETROBRAS, 2009.

4.6 Determinações Analíticas

4.6.1 – Determinação do pH

O pH do meio reacional foi medido utilizando um eletrodo de vidro de prata / cloreto de prata (Micronal B474), calibrado com soluções tampões de pH 7,0 e 4,0.



Figura 4.5 – Potenciômetro Micronal B474

4.6.2 – Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Foi analisado em espectrofotômetro de absorção de infravermelho (TOG/TPH Analyzer, Infracal Wilks Enterprise - Estados Unidos), de acordo com a norma ASTM D 1129 - *Standard Terminology Relating to Water*.



Figura 4.6 – Analisador de TOG - Infracal Wilks Enterprise

4.6.3 – Determinação do Peróxido Residual

A análise foi efetuada pelo método iodométrico de Kolthoff (KOLTHOFF (1920) *apud* DANTAS (2005)).

5. Resultados e Discussões

Serão mostrados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos, avaliando-se cada processo de tratamento individualmente e, ao final, o processo combinado Fenton e eletroflotação, comparando sua eficiência à dos processos individuais.

5.1 Processo Fenton

5.1.1 Efeito da Concentração de Fe^{2+}

O efeito da concentração de íons ferrosos (Fe^{2+}) no tratamento da água produzida sintética foi realizado em diferentes concentrações de Fe^{2+} (30, 100 e 150 mg/L), 1000 mg/L de H_2O_2 e em pH inicial 3,0. Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A.1, A.2 e A.3 do Anexo.

Observa-se na Figura 5.1 que a remoção do TOG foi mais pronunciada utilizando 100 mg/L de Fe^{2+} (91,07%) em 180 minutos de processo. SILVA *et al.* (2008) observaram uma degradação de 94,6% de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solo, por processo foto Fenton; COELHO *et al.* (2006) obtiveram remoção de carbono orgânico dissolvido da ordem de 82%. A menor eficiência do processo com 150 mg/L de Fe^{2+} , provavelmente ocorre devido à maior captura dos radicais $\cdot OH$ pelos íons Cl^- presentes na água produzida e conseqüentemente à menor geração de radicais $\cdot OH$ (BACARDIT *et al.*, 2007).

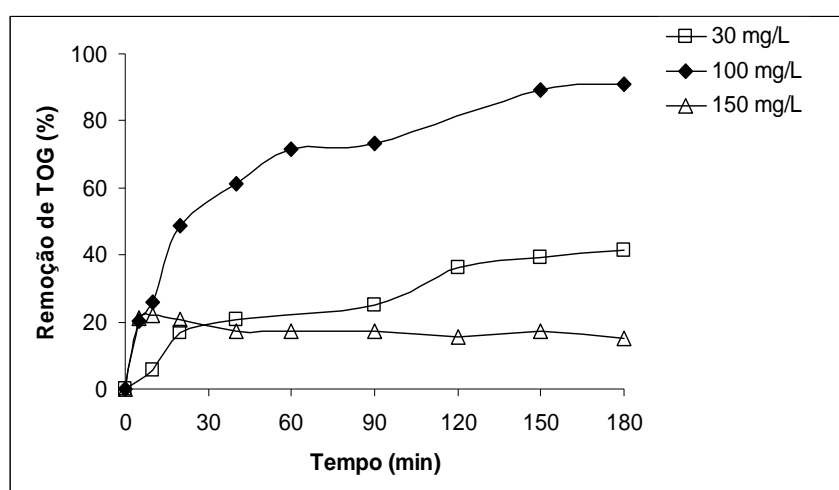


Figura 5.1 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para concentrações de 30, 100 e 150 mg/L de íons Fe^{2+} , com TOG inicial de 472, 347 e 410 mg/L, respectivamente; $[H_2O_2] = 1000$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

O valor do pH da reação diminui durante o processo, como mostra a Figura 5.2. Este decréscimo inicial é devido às reações paralelas do processo Fenton, que geram íons H^+ . O aumento posterior do valor do pH ocorre em função da reação principal que produz, além de radicais $\cdot OH$, íons OH^- . NOGUEIRA *et al.* (2007) reportam este fenômeno para o processo. Verifica-se também que o aumento da concentração de íons Fe^{2+} propicia a maior redução do valor de pH.

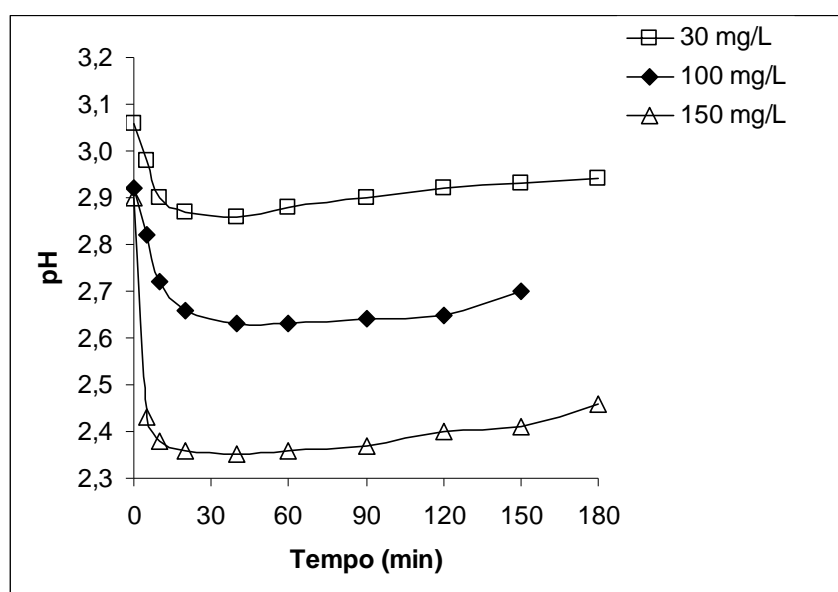


Figura 5.2 – Variação do pH com o tempo de reação, para concentrações de 30, 100 e 150 mg/L de íons Fe^{2+} , com TOG inicial de 472, 347 e 410 mg/L, respectivamente; $[H_2O_2] = 1000$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

Após a reação foi verificada a presença de peróxido residual (Tabela 5.1) no meio reacional; entretanto, o consumo médio foi aproximadamente 99,71%.

Tabela 5.1 – Peróxido de Hidrogênio Residual

Fe^{2+} (mg/L)	H_2O_2 inicial (mg/L)	H_2O_2 residual (mg/L)	Consumo (%)
30	1.000	3,33	99,67
100	1.000	3,39	99,66
150	1.000	2,02	99,80

O acompanhamento adimensional do TOG pode ser observado na Figura 5.3. Nota-se que no início do processo a redução é rápida: 30 minutos para 30 e 150 mg/L de Fe^{2+} e 60 minutos para 100 mg/L.

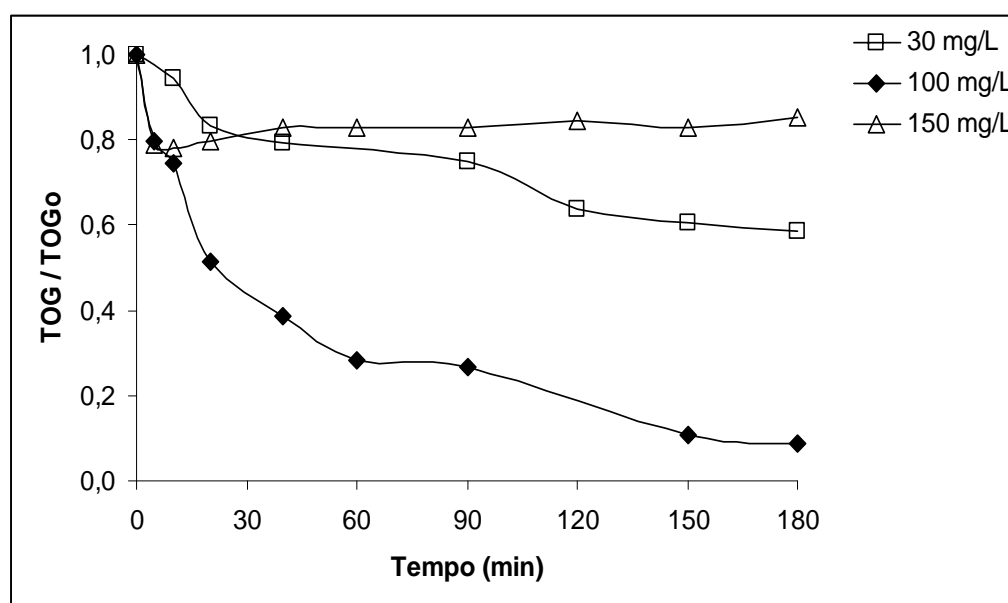


Figura 5.3 – Variação do TOG com o tempo de reação, para concentrações de 30, 100 e 150 mg/L de íons Fe^{2+} , com TOG inicial de 472, 347 e 410 mg/L, respectivamente; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

O melhor desempenho para a redução do TOG foi obtido com a concentração de 100 mg/L de Fe^{2+} , atingindo valores de TOG próximos a 10% do TOG inicial (TOGo), após 180 minutos de processo.

A cinética de remoção de TOG para as concentrações de 30 e 100 mg/L de Fe^{2+} , obedecem a uma cinética de 1ª ordem. Esta observação deve-se à linearidade do gráfico de $\text{Ln}(\text{TOG}/\text{TOGo})$ versus t , os quais apresentam um coeficiente de correlação de 0,9445 e 0,9772 para concentrações de Fe^{2+} de 30 e 100 mg/L respectivamente. COELHO *et al.* (2006) utilizaram em seus experimentos, cinética de 1ª ordem com bons resultados ($R^2=0,814$). A maior concentração de Fe^{2+} (150 mg/L) não segue esta cinética, pois apresenta outras reações.

Os coeficientes cinéticos são apresentados na Tabela 5.2, que mostra o melhor tempo de meia vida de 20,82 minutos para a concentração de 100 mg/L de Fe^{2+} .

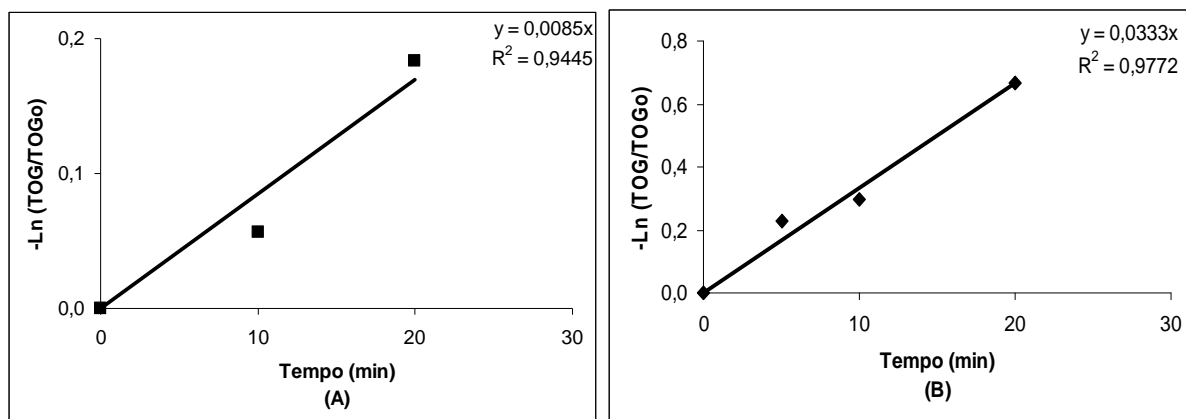


Figura 5.4 – Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem, para concentrações de 30(A) e 100(B) mg/L de Fe^{2+} , com TOG inicial de 472(A) e 347(B) mg/L; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

Tabela 5.2 – Parâmetros Cinéticos Obtidos

Fe^{2+} (mg/L)	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
30	0,0085	81,55	0,9445
100	0,0333	20,82	0,9772

Diante dos resultados apresentados, a melhor concentração de íons Fe^{2+} para remoção de óleos e graxas foi 100 mg/L, a qual será utilizada nos experimentos a seguir. Não foram considerados os parâmetros cinéticos obtidos para a concentração de 150 mg/L de Fe^{2+} , que não segue a cinética de primeira ordem. Devido à diversidade de reações envolvidas no processo, o que o torna bastante complexo, não é adequado ajustar a cinética global em primeira ordem, pois há evidente mudança de inclinação na curva, como pode ser visto na Figura 5.1. Assim, foram utilizados os pontos correspondentes aos 20 minutos iniciais de reação.

5.1.2 Efeito da Concentração de H_2O_2

Definida a melhor concentração de íons Fe^{2+} , fixou-se o valor encontrado (100 mg/L) e variou-se a concentração de H_2O_2 nos valores de 250, 500, 1000 e 1500 mg/L, com ajuste de pH inicial 3,0. Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A.2, A.4, A.5 e A.6 do Anexo.

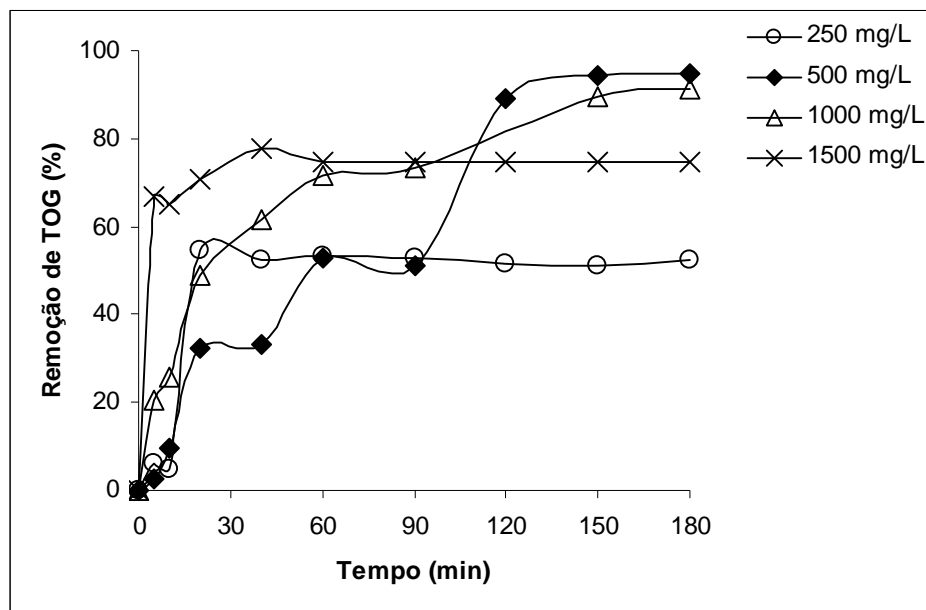


Figura 5.5 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para concentrações de 250, 500, 1000 e 1500 mg/L de H_2O_2 , com TOG inicial de 347, 236, 394 e 494 mg/L, respectivamente; $[Fe^{2+}] = 100$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

Observa-se por meio da Figura 5.5 a variação da remoção do TOG durante o processo Fenton, utilizando diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. As concentrações de H_2O_2 de 250 mg/L e 1500 mg/L promoveram uma rápida remoção do TOG inicial, contudo com valores de aproximadamente 50% e 75%, respectivamente. Já os valores de 500 e 1000 mg/L apresentaram estabilização da reação após 120 minutos de processo, com remoção de 94,92% e 91,07%, respectivamente. SANTOS *et al.* (2006) encontraram remoção de fenóis, carbono orgânico dissolvido e óleos e graxas de 93%, 63% e 50% respectivamente, após 120 minutos de reação fotocatalítica, valores estes abaixo dos observados neste trabalho.

O excesso de H_2O_2 remove os radicais $\cdot\text{OH}$, com formação de radicais peróxil ($\text{HO}_2\cdot$) e ânion superóxido ($\text{O}_2\cdot^-$), com menor poder oxidante (NOGUEIRA *et al.*, 2007 e AGUIAR *et al.*, 2007).

A variação do valor do pH do meio reacional é apresentada na Figura 5.6. O aumento da concentração de H_2O_2 possibilita a maior redução do valor de pH. A diminuição inicial e o aumento ao final do processo, têm a mesma característica do processo com variação da concentração de Fe^{2+} .

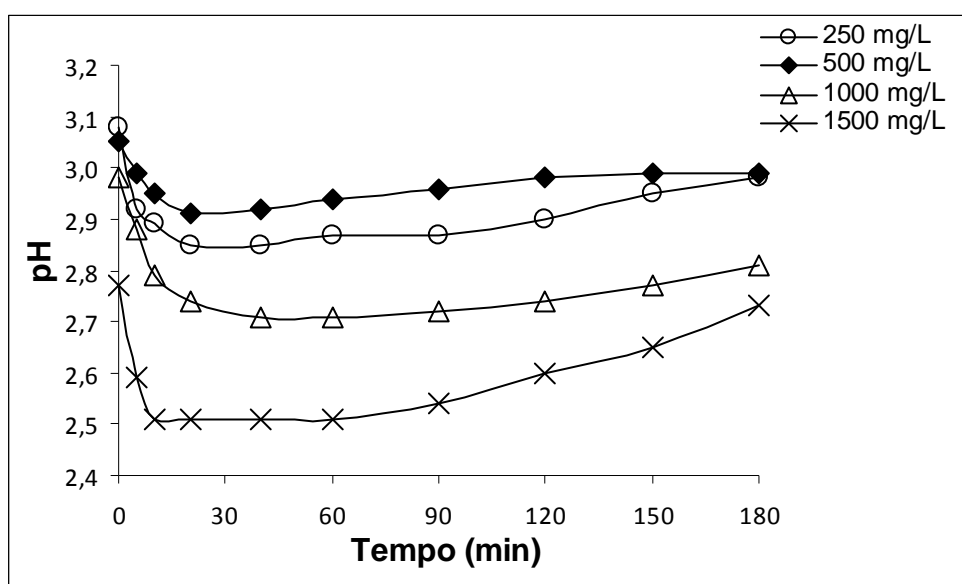


Figura 5.6 – Variação do pH com o tempo de reação, para concentrações de 250, 500, 1000 e 1500 mg/L de H_2O_2 , com TOG inicial de 347, 236, 394 e 494 mg/L, respectivamente; $[\text{Fe}^{2+}] = 100$ mg/L; pH inicial = 3,0; $T = 25$ °C.

Observa-se na Tabela 5.3 que em baixas concentrações de peróxido, ele é totalmente consumido (250 e 500 mg/L de H_2O_2); aumentando-se esses valores, nota-se um consumo de 99,66% e 98,20% para concentrações de 1000 e 1500 mg/L de H_2O_2 , respectivamente.

Tabela 5.3 – Peróxido de Hidrogênio Residual

Fe^{2+} (mg/L)	H_2O_2 inicial (mg/L)	H_2O_2 residual (mg/L)	Consumo (%)
100	250	0	100,00
100	500	0	100,00
100	1.000	3,39	99,66
100	1.500	26,94	98,20

A relação adimensional TOG/TOGo em função do tempo, sob a influência da concentração de H_2O_2 , é verificada na Figura 5.7. O aumento da concentração de peróxido promoveu a redução desta relação; porém, a concentração de 250 mg/L foi limitante.

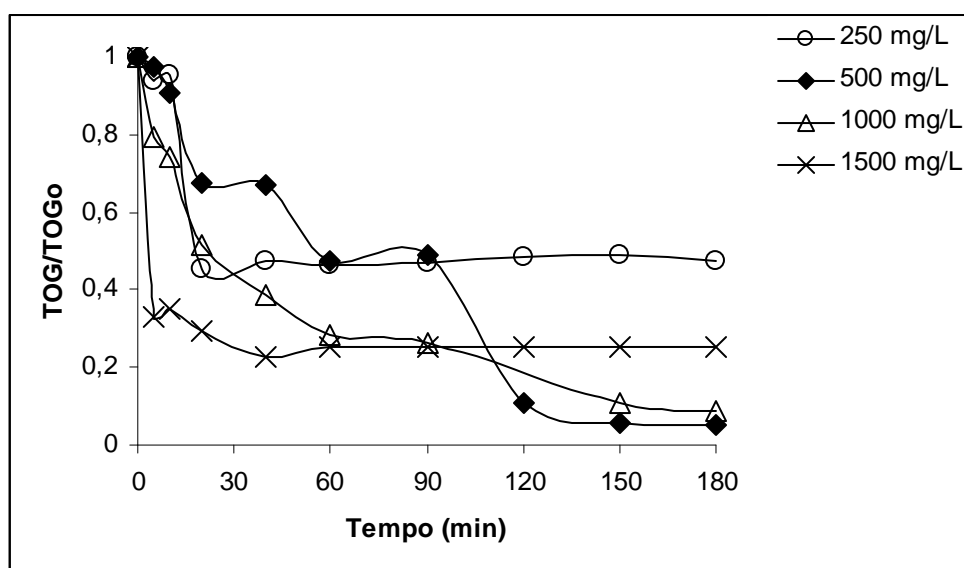
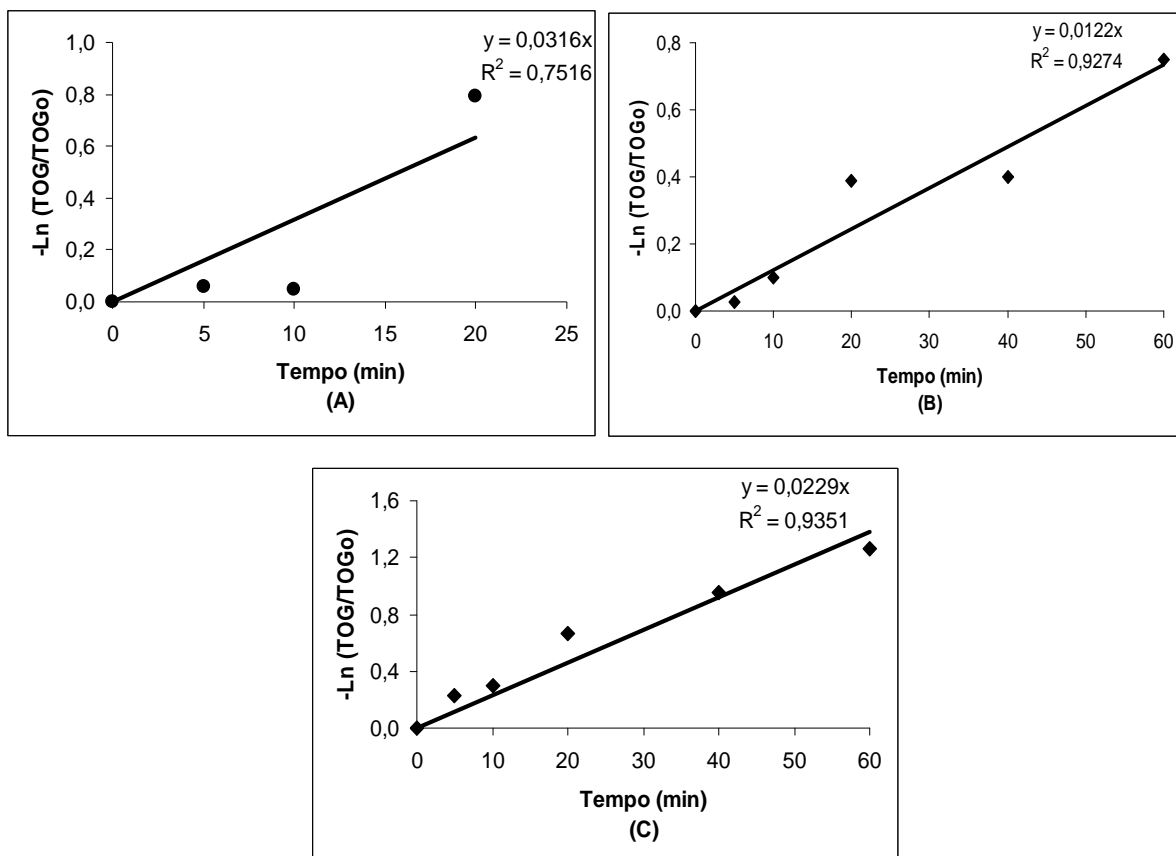


Figura 5.7 – Variação do TOG com o tempo de reação, para concentrações de 250, 500, 1000 e 1500 mg/L de H_2O_2 , com TOG inicial de 347, 236, 394 e 494 mg/L, respectivamente; $[\text{Fe}^{2+}] = 100$ mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

O melhor desempenho para redução do TOG foi obtido com a concentração de 500 mg/L de H_2O_2 , atingindo valores de TOG próximos a 5% do TOG inicial (TOGo).

O estudo cinético mostra que para concentração de 1500 mg/L de H_2O_2 , ocorre o desvio da cinética de 1ª ordem, observada nas concentrações menores (250, 500 e 1000 mg/L de H_2O_2). Nestas, os coeficientes ficaram acima de 0,75 (Figura 5.8).



Figuras 5.8 – Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem, para concentrações de 250(A), 500(B) e 1000(C) mg/L de H_2O_2 , com TOG inicial de 347(A), 236(B) e 394(C) mg/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 100$ mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

Os coeficientes cinéticos são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Parâmetros Cinéticos Obtidos

H_2O_2 (mg/L)	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
250	0,0316	21,94	0,7516
500	0,0122	56,82	0,9274
1000	0,0229	30,27	0,9351

Diante dos resultados apresentados, a melhor concentração de H_2O_2 para remoção de óleos e graxas é 500 mg/L, a qual será utilizada nos ensaios seguintes. Não foram considerados os parâmetros cinéticos obtidos para a concentração de 1500 mg/L de H_2O_2 , que não segue a cinética de primeira ordem.

5.1.3 Efeito da Variação de pH

Definidas as melhores concentrações de íons Fe^{2+} (100 mg/L) e H_2O_2 (500 mg/L), foram fixados estes valores e variou-se o pH inicial de 3 a 6, para avaliar sua influência na eficiência do processo de remoção de óleo. Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A.5, A.7, A.8 e A.9 do Anexo.

Observa-se na Figura 5.9 a remoção do TOG em função do tempo, parametrizado com os valores de pH. O pH do meio reacional 3,0 propiciou a maior remoção de TOG (94,92%). Esse valor é considerado na literatura como ideal para o processo Fenton (KIWI *et al.*, 2000; KREMER, 2003; NOGUEIRA *et al.*, 2007).

O potencial de oxidação dos radicais hidroxil diminui com o aumento do pH (KIM *et al.*, 1997). MACHULEK *et al.*, (2007) verificaram experimentalmente que mantendo pH 3 do meio reacional, a eficiência do processo praticamente não sofre influência do íon Cl^- . Para $\text{pH} > 4$, íons ferro precipitam na forma de hidróxidos (MORAES *et al.*, 2004).

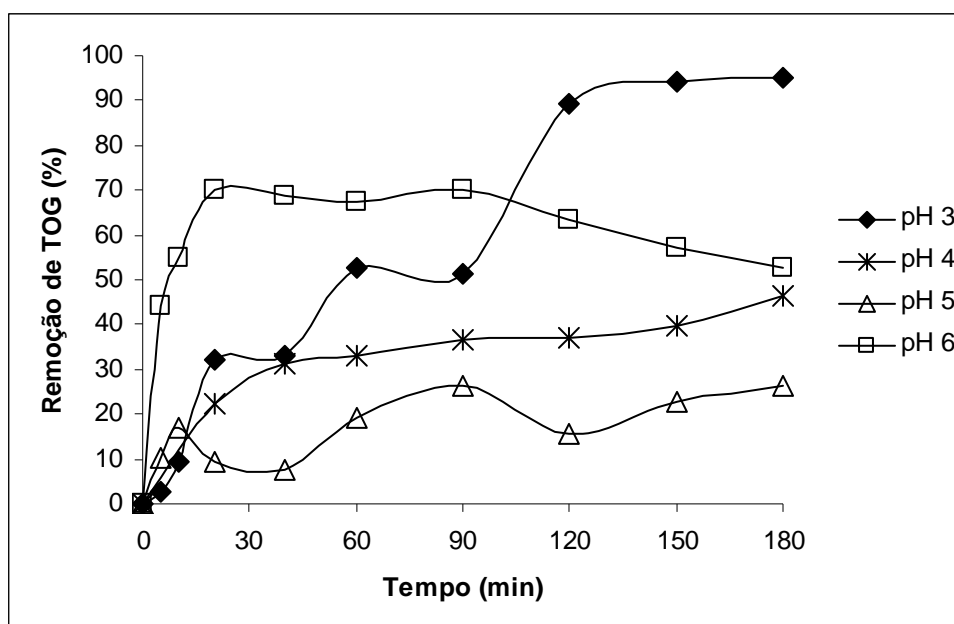


Figura 5.9 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para valores iniciais de pH 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0; com TOG inicial de 394, 496, 578 e 642 mg/L, respectivamente; $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O consumo de peróxido foi quase que total para todos os valores de pH, como mostra a Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Peróxido de Hidrogênio Residual

pH	H_2O_2 residual (mg/L)	Consumo (%)
3,0	0	100,00
4,0	2,26	99,55
5,0	2,15	99,57
6,0	1,11	99,78

O perfil cinético mostrado na Figura 5.10 indica que a maior remoção ocorreu em pH 3,0, que expressa um perfil de 1ª ordem; este perfil vai sendo afastado desta ordem à medida que o pH aumenta, como é mostrado na Figura 5.11.

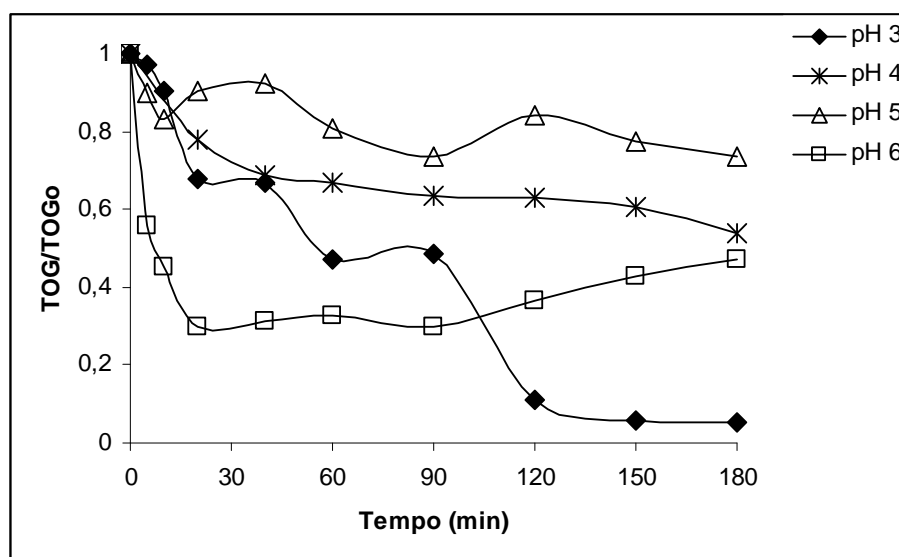


Figura 5.10 – Variação do TOG com o tempo de reação, para valores iniciais de pH 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0; com TOG inicial de 394, 496, 578 e 642 mg/L, respectivamente; $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

O melhor desempenho para redução do TOG foi obtido com o valor de pH inicial 3, atingindo valores de TOG próximos a 5% do TOG inicial (TOGo).

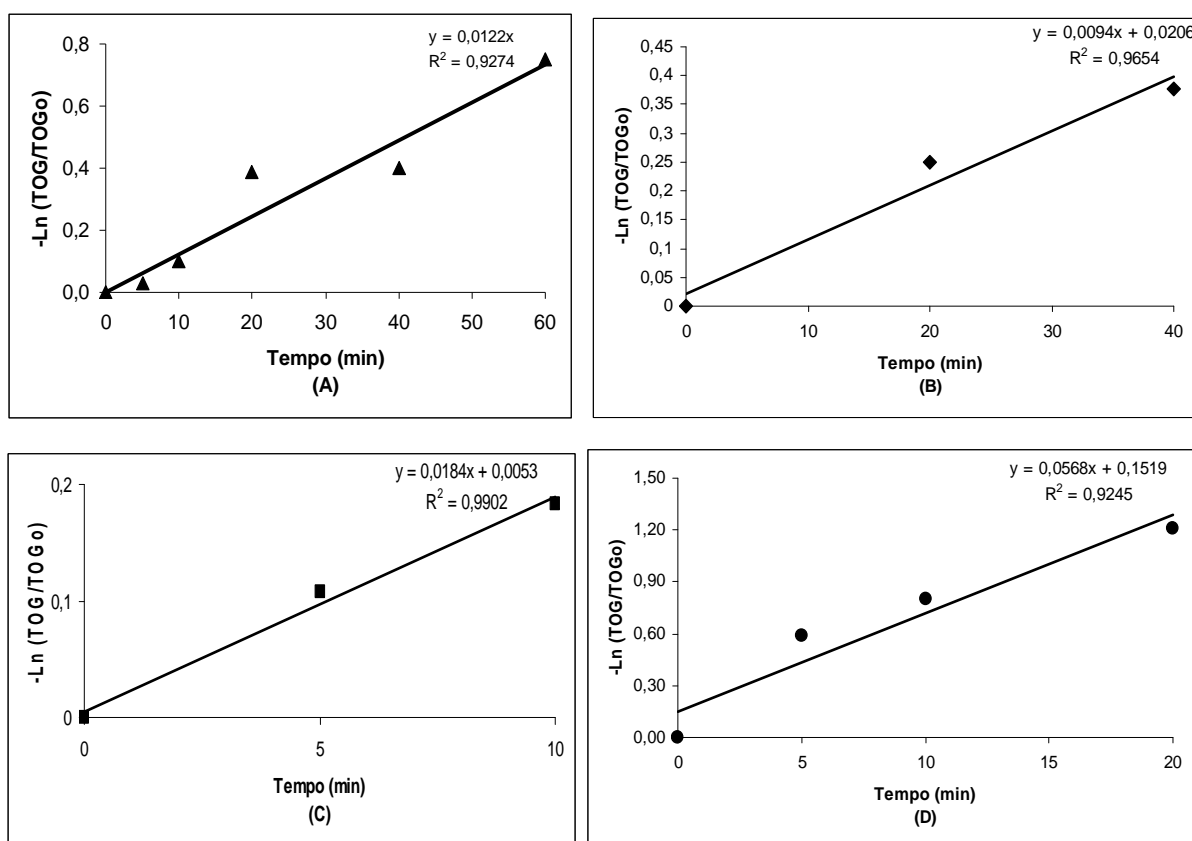


Figura 5.11 – Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem, para valores iniciais de pH 3,0(A); 4,0(B); 5,0(C) e 6,0(D); com TOG inicial de 394(A), 496(B), 578(C) e 642(D) mg/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 100 \text{ mg/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 500 \text{ mg/L}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os valores dos parâmetros cinéticos são mostrados na Tabela 5.6, onde se verifica que o tempo de meia vida a pH 3,0 é o menor (38,30 min). Aumentando o valor do pH, o tempo de meia vida cresce. Não foram considerados os parâmetros cinéticos obtidos para os valores de pH 5,0 e 6,0, que se afastam da cinética de primeira ordem.

Tabela 5.6 – Parâmetros Cinéticos Obtidos

pH	K (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
3,0	0,0181	38,30	0,9793
4,0	0,0019	364,81	0,8971

5.2 Eletroflotação

5.2.1 Efeito da Diferença de Potencial Aplicada aos Eletrodos

Existem 4 pontos de amostragem distribuídos ao longo do eixo longitudinal do reator, partindo de sua base e em direção ao topo, denominados de pontos 1, 2, 3 e 4. O ponto 1 é o mais próximo da base do reator e o ponto 4 é o que mais se aproxima do topo. Foram tomadas 4 amostras em cada intervalo de tempo reacional, referentes aos 4 pontos de amostragem. Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A.10, A.11 e A.12 do Anexo.

Observa-se na Figura 5.12, a variação da taxa de remoção do TOG em função do tempo, para diferentes valores de tensão. Para a tensão de 5,0 V obteve-se um percentual de remoção máximo da ordem de 99,10 % após 40 min. SANTOS *et al.* (2007) obtiveram remoções de TOG da ordem de 90%, trabalhando com água produzida sintética e densidade de corrente de 20 mA/cm² e tempos de eletrólise de 150 a 180 minutos.

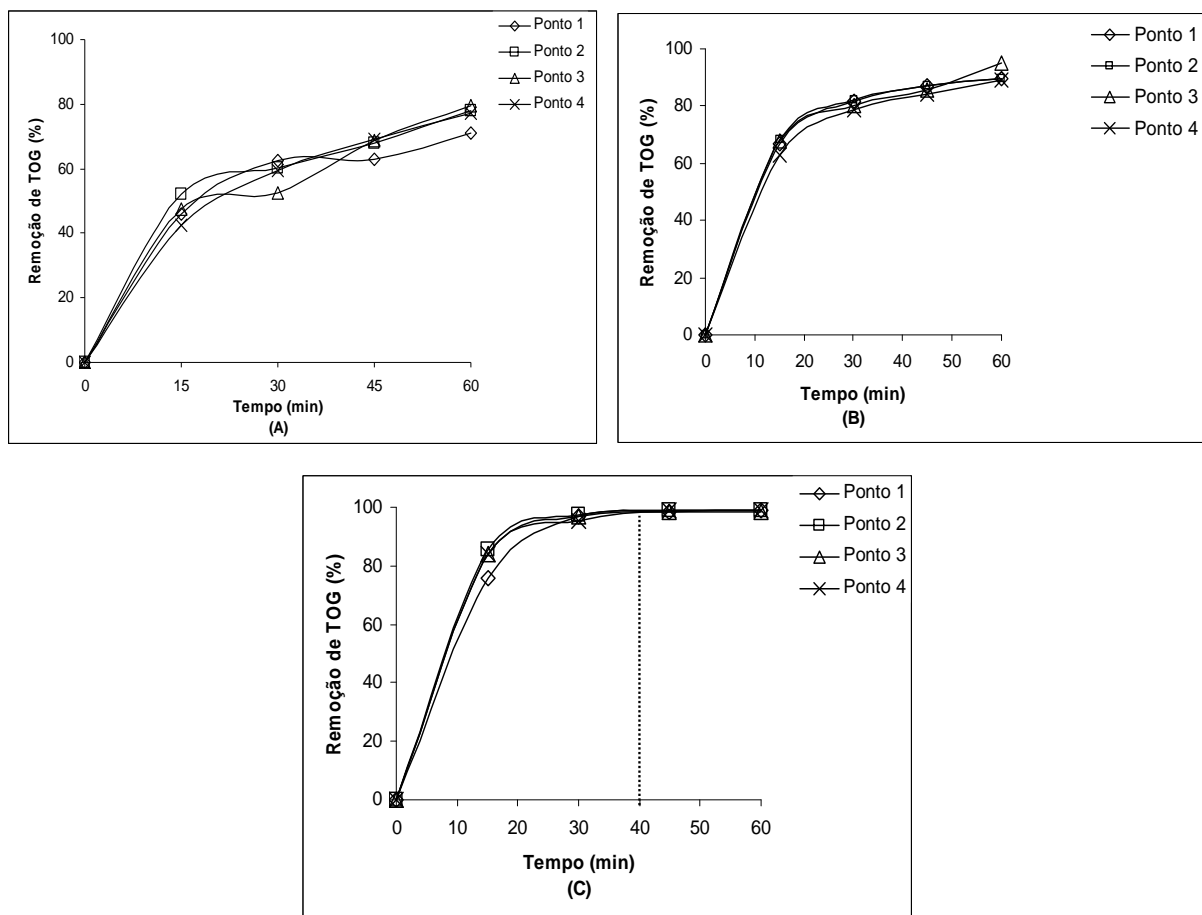


Figura 5.12 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para valores de diferença de potencial 3,0(A); 4,0(B) e 5,0(C) V, com TOG inicial de 292(A), 275(B) e 335(C) mg/L; densidade de corrente de 3,47(A), 4,63(B) e 8,10(C) mA/cm²; T = 25 °C.

A Figura 5.13 mostra a variação do TOG em função do tempo, para diferentes valores de ddp aplicadas ao sistema. À medida que aumenta o fluxo de gás para remoção do óleo, verifica-se que o comportamento cinético varia acentuadamente.

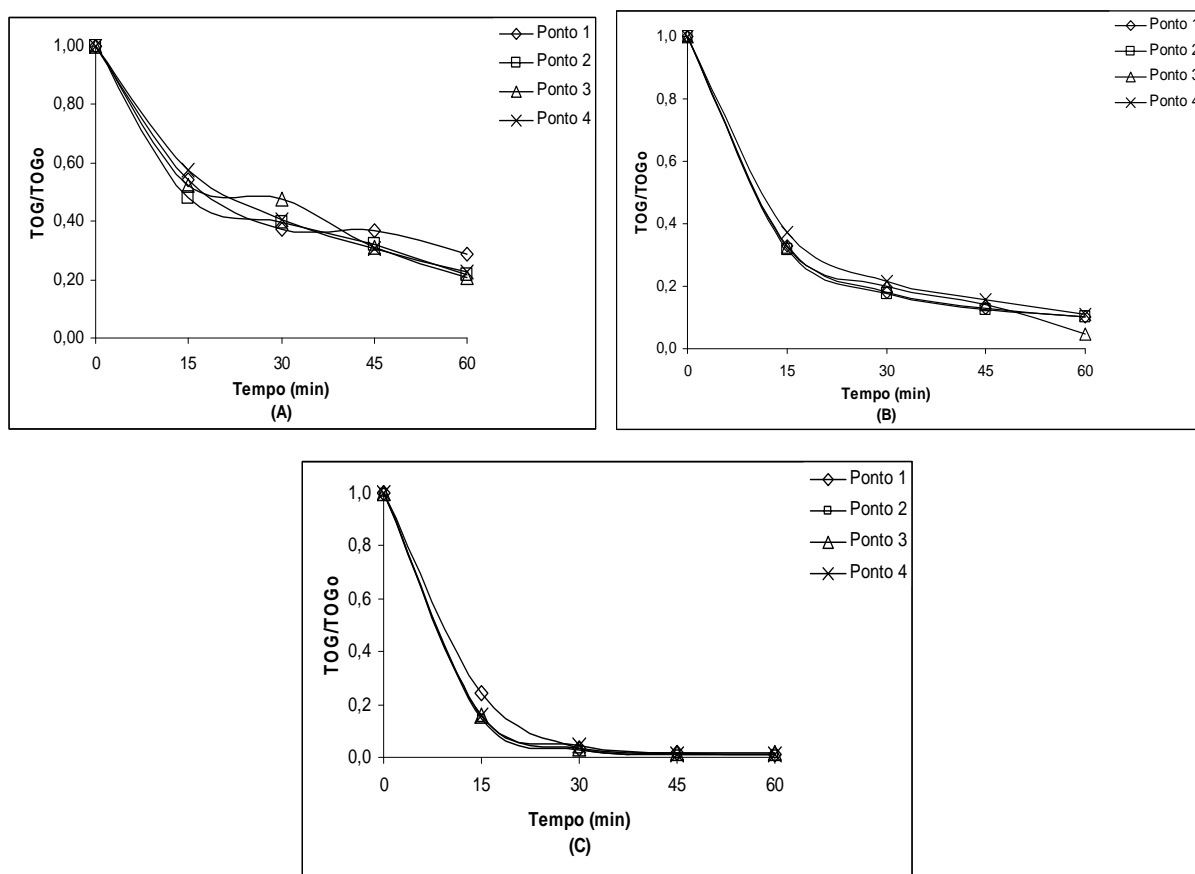


Figura 5.13 – Variação do TOG com o tempo de reação, para valores de diferença de potencial 3,0(A); 4,0(B) e 5,0(C) V, com TOG inicial de 292(A), 275(B) e 335(C) mg/L; densidade de corrente de 3,47(A), 4,63(B) e 8,10(C) mA/cm²; T = 25 °C.

O melhor desempenho para redução do TOG foi obtido com a ddp = 5,0 V, atingindo valores de TOG próximos a 1% do TOG inicial (TOGo) ou 99% de remoção.

Pode-se verificar que o comportamento da curva cinética de remoção do óleo (Figura 5.13) representa uma função exponencial, obedecendo ao modelo de 1ª ordem, como descrito na revisão bibliográfica, Equação 3.2 (MANSOUR & CHALBI, 2006) e aplicado satisfatoriamente por HOSNY (1992).

Para a determinação da constante cinética e do tempo de meia vida, foi plotada a curva do logaritmo neperiano da razão TOG/TOGo em função do tempo para as três condições de trabalho, conforme mostra a figura 5.14, já que se assumiu uma reação de 1ª ordem.

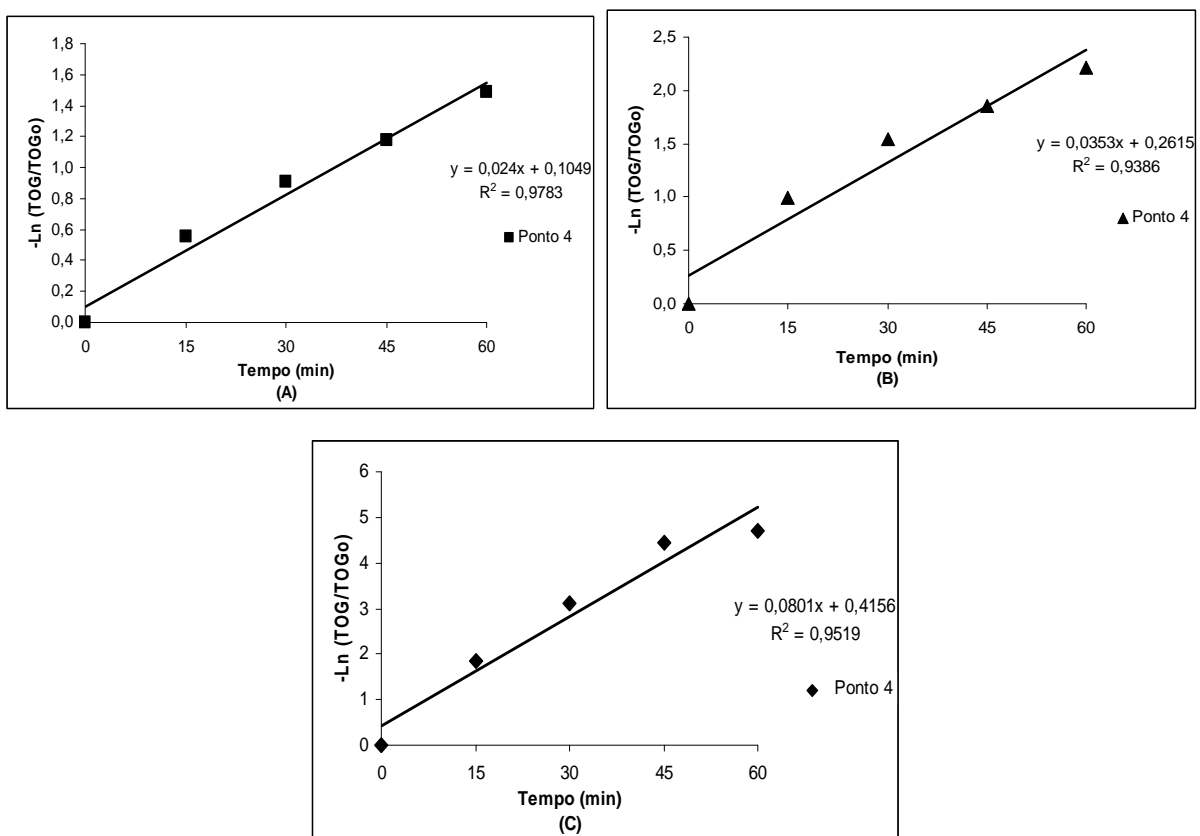


Figura 5.14 – Curvas de ajuste para cinética de primeira ordem, para valores de diferença de potencial 3,0(A); 4,0(B) e 5,0(C) V, com TOG inicial de 292(A), 275(B) e 335(C) mg/L; densidade de corrente de 3,47(A), 4,63(B) e 8,10(C) mA/cm²; T = 25 °C.

Na Tabela 5.7 estão descritos os valores das constantes cinéticas e o tempo de meia vida para cada condição de trabalho.

Tabela 5.7 – Parâmetros Cinéticos Obtidos

ddp (V)	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²
3,0	0,0240	28,88	0,9783
4,0	0,0353	19,64	0,9386
5,0	0,0801	8,65	0,9519

Como era de se esperar, devido à maior geração de gás, a diferença de potencial aplicada de 5,0 V (Figura 5.12.C) apresenta um tempo de meia vida de 8,65 min e uma constante cinética de 0,0801 min⁻¹. HOSNY (1992) relata que com o aumento da densidade de corrente, a concentração de bolhas geradas cresce, aumentando a eficiência do processo.

A Tabela 5.8 apresenta o consumo energético por m³ do efluente tratado e a taxa de fluxo volumétrico de gás gerado. Foi utilizada a Equação (4.1) para um tempo total de eletrólise de 1 h e volume tratado da água produzida sintética de 15 L (0,015 m³), no cálculo do consumo energético; e a Equação (4.2) para a determinação da taxa de fluxo volumétrico de gás gerado. Foram utilizados temperatura ambiente 298,15 K, área total dos ânodos 864,5 cm² e número de elétrons que participam da reação (2).

Tabela 5.8 – Consumo Energético e Taxa de Fluxo Volumétrico de Gás Gerado

d.d.p. (V)	j _e (mA/cm ²)	Vg (cm ³ /s)	C. E. (KWh/m ³)
3,0	3,47	4,41	0,60
4,0	4,63	5,88	1,07
5,0	8,10	10,30	2,33

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que a ddp = 5,0 V é a melhor condição, pois apresentou um percentual de remoção da ordem de 50% em 8,65 min. Porém, para efeito de análise de processo combinado, foi escolhida a ddp de 4 V, pois há uma variação de 100% no tempo de meia vida, o que permite avaliar melhor os efeitos de remoção e cinética do processo combinado. Segundo HOSNY (1995), nos reatores de eletroflotação

são utilizadas densidades de corrente elétrica na faixa de 0,1 a 10 mA/cm² e diferença de potencial inferior a 10 V.

A distribuição da concentração do teor de óleos e graxas (TOG) ao longo do reator é observada através da Figura 5.15, que utilizou os dados experimentais da Figura 5.12 (A, B, C).

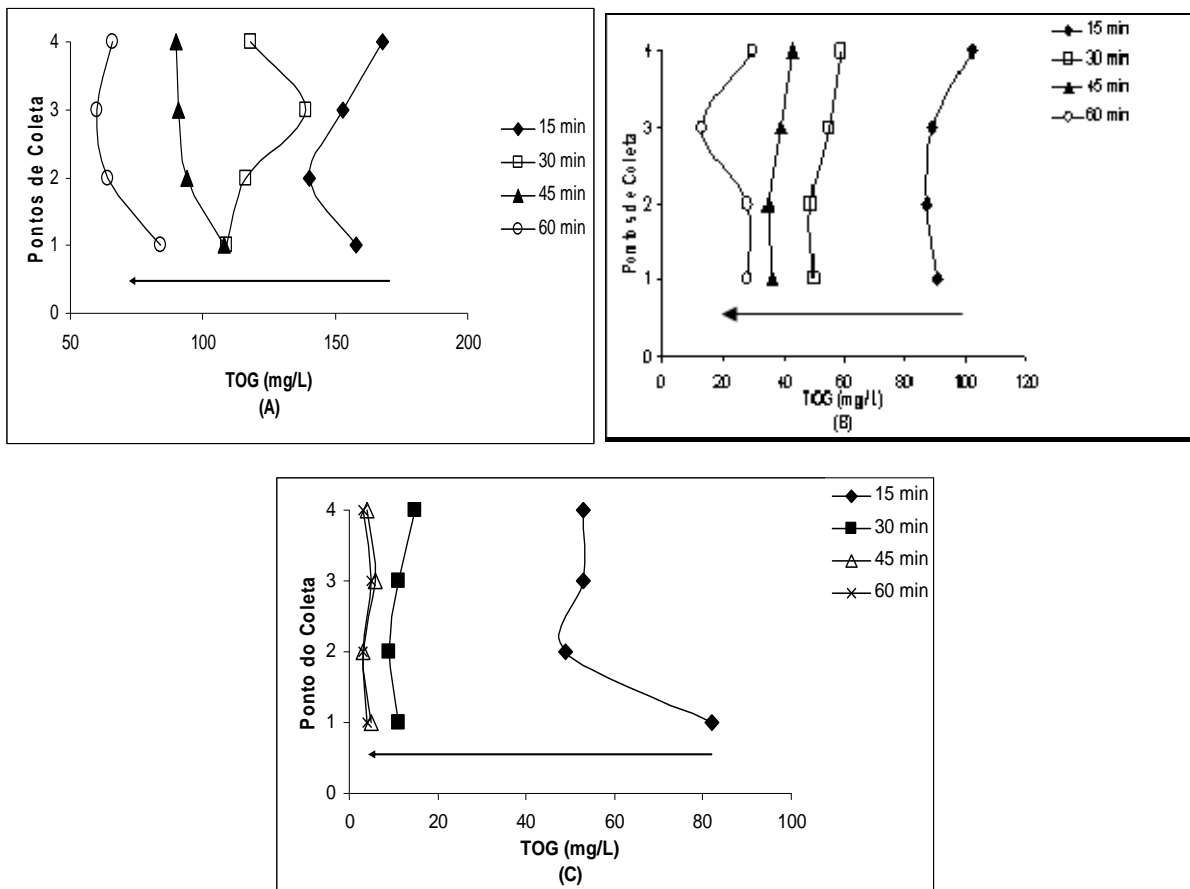


Figura 5.15 – Distribuição de concentração no reator, para valores de diferença de potencial 3,0(A), 4,0(B) e 5,0(C) V, com TOG inicial de 292(A), 275(B) e 335(C) mg/L; densidade de corrente de 3,47(A), 4,63(B) e 8,10(C) mA/cm²; T = 25 °C.

Observa-se experimentalmente que existe uma zona de turbulência na região do reator, compreendida entre os eletrodos e o ponto 2 de coleta. Esta zona de turbulência aumenta à medida que cresce o fluxo de gás gerado pela diferença de potencial.

Pode-se observar a distribuição de concentração do TOG em função do tempo e o comportamento da distribuição de concentração em função dos pontos de coleta no reator (altura) em um tempo fixo. Embora HOSNY (1992) tenha observado em seus experimentos um aumento da concentração à medida que avançamos em direção ao topo do reator, seguindo o fluxo ascendente das bolhas de gases gerados, tal efeito não foi observado neste trabalho, o que indica uma ótima mistura no reator.

5.3 Processo Combinado

Foram utilizados os parâmetros otimizados nas etapas anteriores: concentração de íons Fe^{2+} = 100 mg/L; concentração de peróxido de hidrogênio = 500 mg/L; pH inicial do sistema = 3,0 e diferença de potencial aplicada aos eletrodos = 4,0 V.

Para os experimentos do processo de tratamento combinado (eletroflotação e Fenton), aplicamos aos eletrodos a diferença de potencial 4,0 V, apesar do valor 5,0 V ter apresentado maior eficiência. Isto nos permitiu avaliar melhor o efeito do processo combinado, pois o tempo de meia vida sofreu um substancial acréscimo, passando de 8,65 para 19,64 min; a eficiência de remoção de óleo manteve-se em torno de 90%.

5.3.1 Efeito da Concentração Inicial de Óleos e Graxas

Nesta etapa foi utilizada água produzida sintética, variando-se o teor inicial de óleos e graxas (TOGo) para avaliar seu efeito na eficiência do tratamento combinado. O reagente Fenton (peróxido de hidrogênio) foi alimentado no reator através do ponto 1; amostras foram tomadas nos 5 pontos de coleta (Figura 4.2). Os dados experimentais encontram-se nas Tabelas A.13, A.14 e A.15 do Anexo.

O efeito do processo combinado Fenton e Eletroquímico, ocorrendo em reator batelada, é mostrado na Figura 5.16.

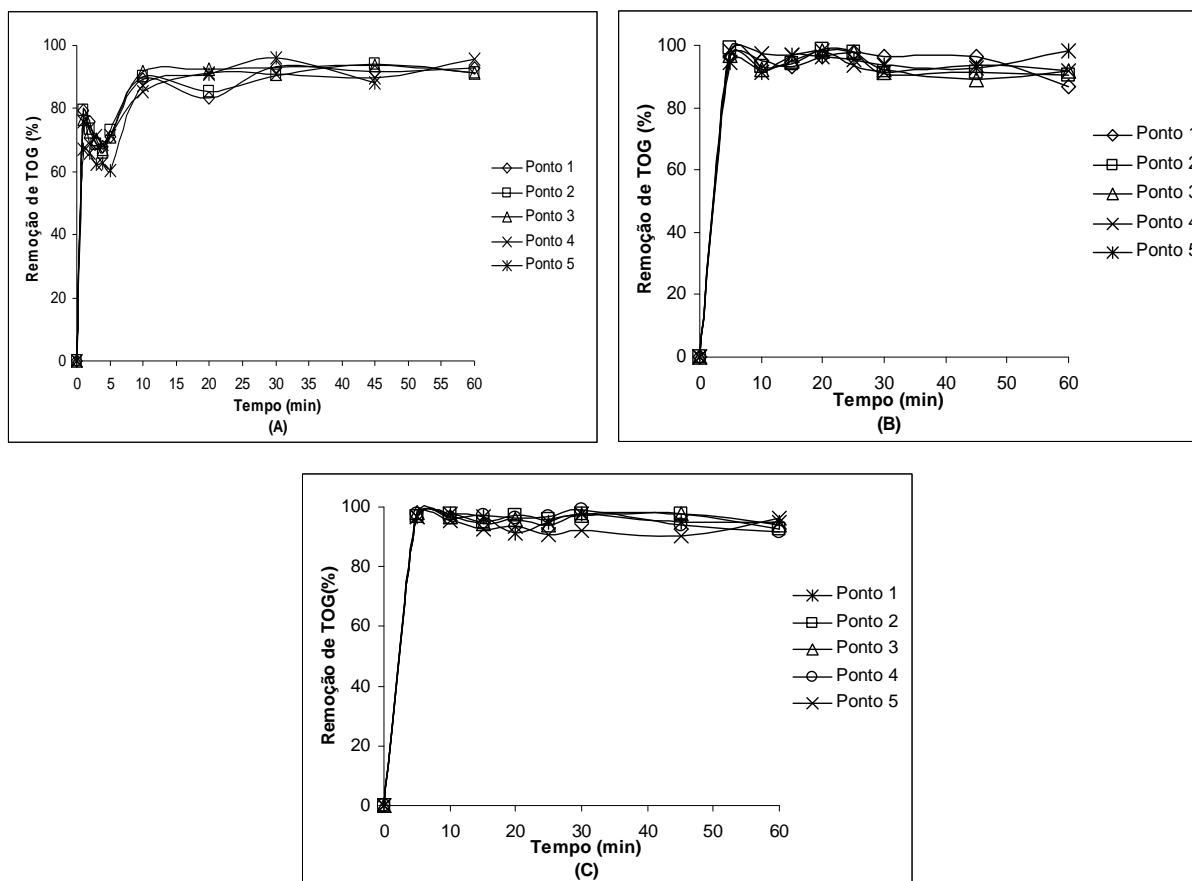


Figura 5.16 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para valores de TOG inicial 280(A), 600(B) e 925(C) mg/L; ddp = 4,0 V; densidade de corrente = 4,63 mA/cm²; [Fe²⁺] = 100 mg/L; [H₂O₂] = 500 mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

Não ocorre diferença de remoção do TOG ao longo da altura do reator. Observa-se uma pequena diferença devido à carga inicial de óleo no efluente (TOGo), no início do processo, pois aos 5 minutos de reação há um percentual de remoção da ordem de 95% para TOGo inicial de 600 e 925 mg/L. Para o TOGo de 280 mg/L, isto ocorre aos 10 minutos.

Ao final do processo, todos atingiram a mesma taxa de remoção, indicando que o processo é robusto e aplicável a valores de TOG altos e baixos. Em processos isolados de eletroflotação, HOSNY (1992) observou uma melhora na eficiência do processo com o

aumento do teor inicial de óleo; notou também variação da concentração de óleo dentro da célula de flotação, que cresce com a altura medida a partir do fundo do reator. Este efeito não foi observado no processo combinado.

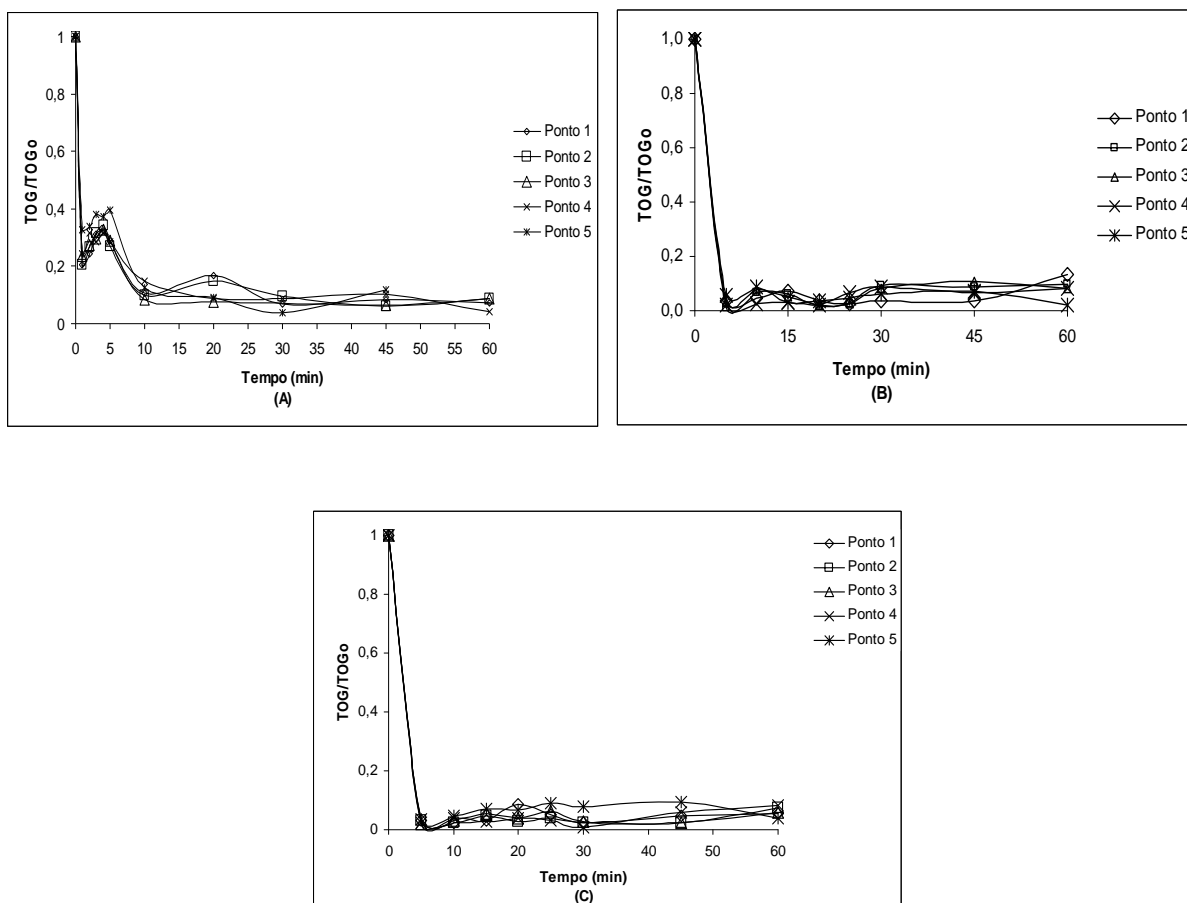


Figura 5.17 – Variação do TOG com o tempo de reação, para valores de TOG inicial 280(A), 600(B) e 925(C) mg/L; ddp = 4,0 V; densidade de corrente = 4,63 mA/cm²; [Fe²⁺] = 100 mg/L; [H₂O₂] = 500 mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

A diminuição do TOG/TOGo é extremamente rápida, o que indica a boa eficiência do processo, quando comparado aos processos isolados. CHEN (2003) relata que as bolhas de oxigênio geradas são menores em pH mais baixos. Como trabalhamos com pH 3 devido ao reagente Fenton, temos bolhas menores.

Embora os dois processos isolados, eletroflotação e Fenton, apresentem comportamento de cinética de 1ª ordem, observa-se que o processo combinado não se ajusta bem a esta cinética. Tentou-se ajustar o processo à cinética de 2ª ordem, mas os resultados foram piores.

Na Figura 5.18 estão representadas as curvas de remoção do TOG em função do tempo, para os dois processos: eletroflotação e combinado (Reagente Fenton / Eletroflotação), nas mesmas condições de trabalho, $d_{dp} = 4V$. Para o processo de eletroflotação foi utilizado TOGo de 275 mg/L; para o processo combinado foi utilizado TOGo de 280 mg/L.

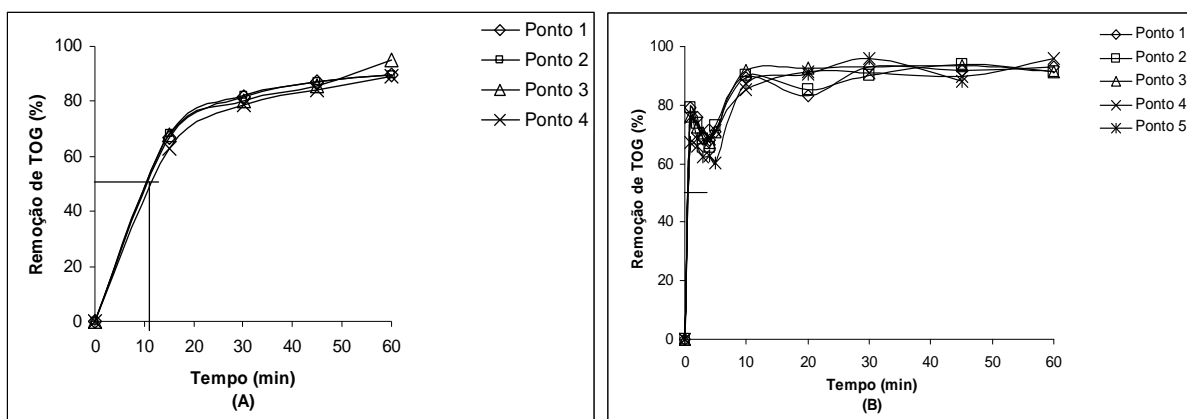


Figura 5.18 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para os processos de Eletroflotação isolado (A) e combinado Fenton / Eletroflotação (B); ambos com $d_{dp} = 4,0 V$ e densidade de corrente = $4,63 \text{ mA/cm}^2$; TOG inicial de 275(A) e 280(B).

Através das indicações nos gráficos, verifica-se que no processo combinado o tempo de meia vida sofreu redução de aproximadamente 10 vezes o valor, para atingir 50% de remoção do TOG, em comparação com o processo de eletroflotação isolado. Esta avaliação comprova a eficiência do processo combinado proposto. Através da Figura 5.18 verifica-se ainda que a remoção final, em torno de 90%, é atingida por volta dos 10 minutos no processo combinado; já no processo de eletroflotação isolado, este valor somente é atingido após 60 minutos.

5.3.2 Experimento com Água Produzida Real

Nesta etapa foi utilizada água produzida real, com teor de óleos e graxas inicial (TOGo) 988 mg/L, para comparar o desempenho do tratamento combinado efetuado com a água produzida sintética. O reagente Fenton (peróxido de hidrogênio) foi alimentado no reator através do ponto 1; amostras foram tomadas nos 4 pontos de coleta (Figura 4.2). Os dados experimentais encontram-se na Tabela A.16 do Anexo.

Observa-se na Figura 5.19, a variação da taxa de remoção do TOG em função do tempo, para os diferentes pontos de coleta de amostra. Com apenas 5 minutos de operação, tem-se um percentual de remoção acima de 95%.

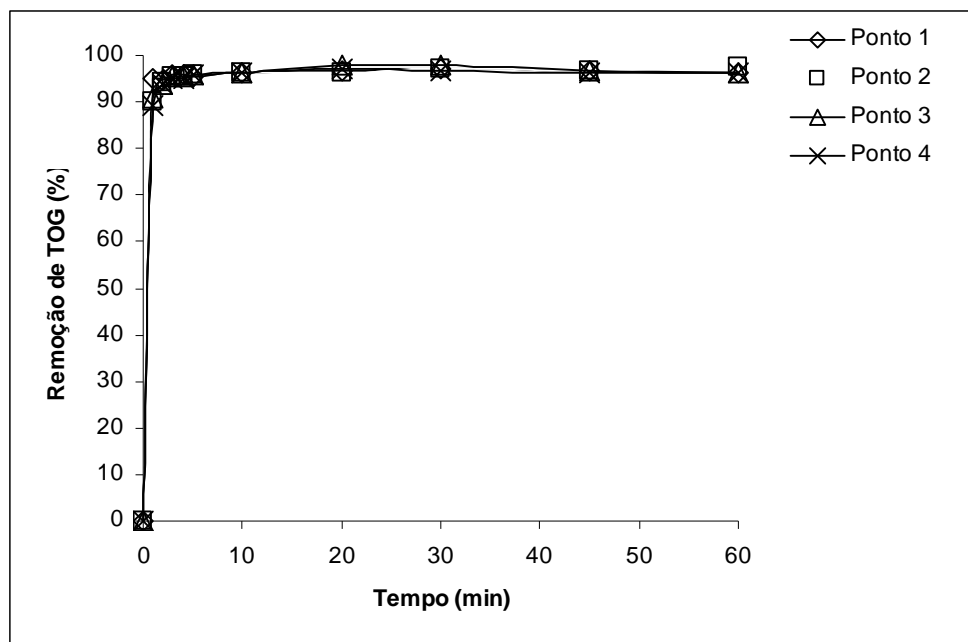


Figura 5.19 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para água produzida real; TOG inicial = 988 mg/L; ddp = 4,0 V; densidade de corrente = 4,63 mA/cm²; [Fe²⁺] = 100 mg/L; [H₂O₂] = 500 mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

Para efeito de comparação entre os diversos processos e tipos de efluentes, a Figura 5.20 mostra as curvas de percentual de remoção do TOG em função do tempo, para processo combinado com efluente real (PCER), com ddp 4,0 V e TOGo de 988 mg/L; processo combinado com efluente sintético (PCES), com ddp 4,0 V e TOGo de 925 mg/L; processo de eletroflotação isolado com efluente sintético, ddp 4,0 V e TOGo de 275 mg/L (PEES); processo Fenton isolado com efluente sintético, TOGo de 394 mg/L (PFES).

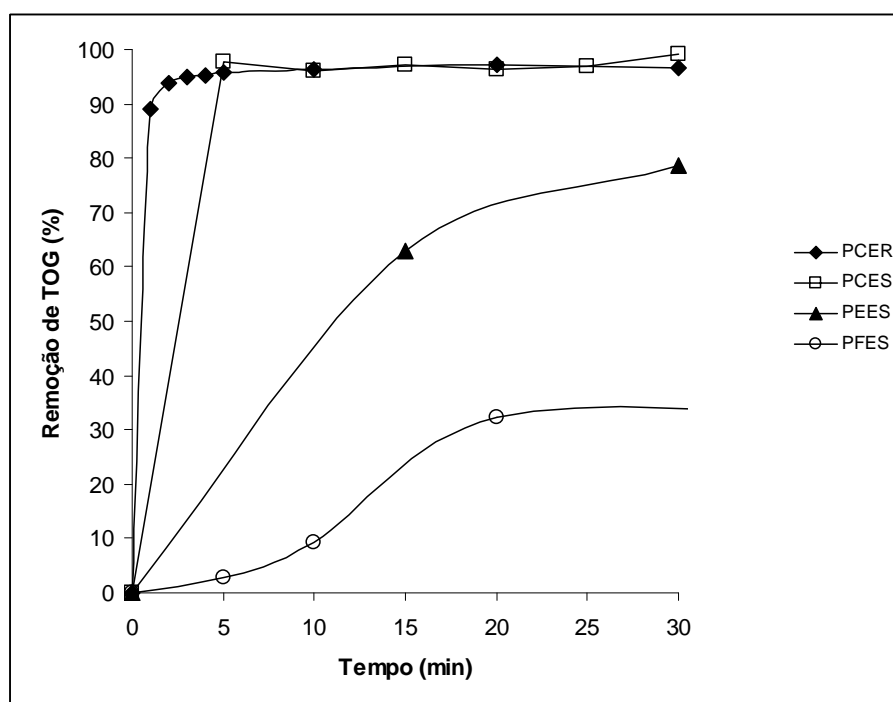


Figura 5.20 – Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para os diversos processos e fluidos.

Verifica-se através da Figura 5.20 que o efluente real promove a redução do TOG mais rapidamente, com um tempo de meia vida bem menor que o alcançado com o efluente sintético. Após 5 minutos, os dois processos combinados atingem a remoção de 96%, chegando a 97% após 20 minutos. O processo de eletroflotação isolado, após 60 minutos, atinge 89% de remoção, enquanto que o processo Fenton isolado chega a 95% de remoção após 180 minutos.

Observa-se na Figura 5.21 que a diminuição da relação adimensional TOG/TOGo é extremamente rápida, o que indica a boa eficiência do processo, quando comparado aos processos isolados. Resultado similar ao obtido com a água produzida sintética.

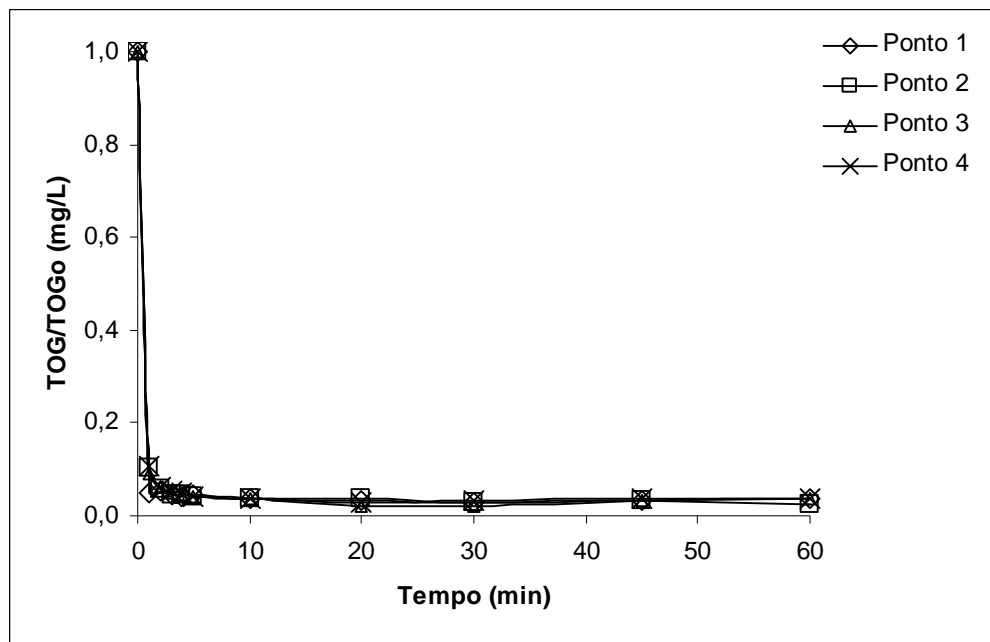


Figura 5.21 – Variação do TOG com o tempo de reação, para água produzida real; TOG inicial = 988 mg/L; ddp = 4,0 V; densidade de corrente = 4,63 mA/cm²; [Fe²⁺] = 100 mg/L; [H₂O₂] = 500 mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que aplicando o processo combinado ao efluente real, com as características descritas na Tabela 4.2, observa-se uma maior eficiência do processo, pois o tempo de meia vida teve seu valor reduzido em torno de 5 vezes (Figura 5.20), quando comparado ao processo combinado com efluente sintético. Este fato pode ser justificado por outros fenômenos (reações) que no momento não podemos enumerar devido à complexidade do meio.

Observa-se que o comportamento cinético para o processo combinado com efluente real não combina com a cinética de 1^a ou 2^a ordem. Foi ajustado um modelo através da

Equação (5.1) para correlacionar os dados experimentais obtidos. A partir desta equação foi gerada a curva do modelo cinético (Figura 5.22).

$$Y = Y_0 + A_1(1 - e^{-x/t_1}) + A_2(1 - e^{-x/t_2}) \quad (5.1)$$

onde:

$$Y_0 = 0,99987$$

$$A_1 = -0,47939$$

$$A_2 = -0,47939$$

$$t_1 = 0,27944$$

$$t_2 = 0,46995$$

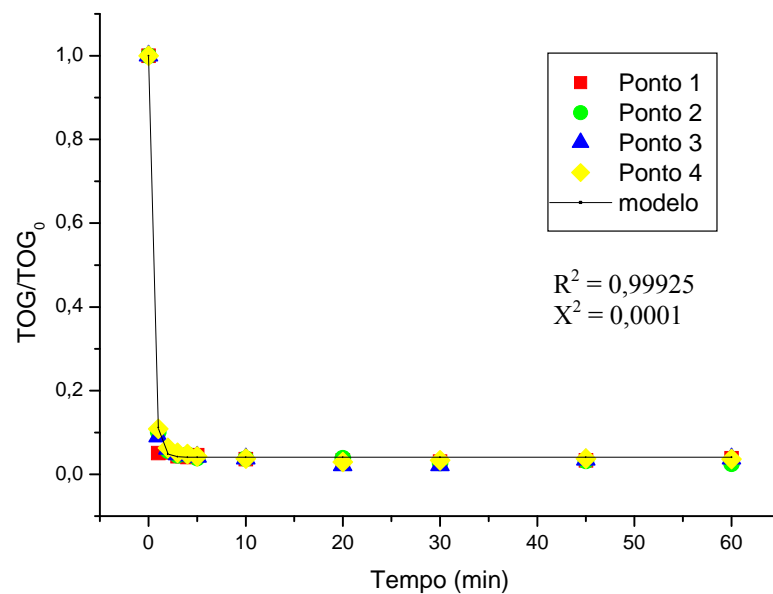


Figura 5.22 – Curva do modelo cinético proposto para água produzida real; TOG inicial = 988 mg/L; ddp = 4,0 V; densidade de corrente = 4,63 mA/cm²; [Fe²⁺] = 100 mg/L; [H₂O₂] = 500 mg/L; pH inicial = 3,0; T = 25 °C.

6. Conclusões

Os resultados obtidos nos experimentos mostraram que o tratamento da água produzida com reagente Fenton produziu melhores resultados quando utilizadas as concentrações de 100 mg/L de íons Fe^{2+} e 500 mg/L de H_2O_2 , com pH inicial 3,0. Foram atingidos valores de remoção do teor de óleo da ordem de 94,92% após 180 minutos de reação; o tempo de meia vida ficou em torno de 57 minutos.

O processo de eletroflotação apresentou resultados expressivos com tempos de eletrólise de 60 minutos. A diferença de potencial de 5,0 V aplicada aos eletrodos, resultou em melhor eficiência do processo, atingindo valores de remoção de 99,1% e tempo de meia vida de 8,65 minutos.

Embora prejudicial ao processo Fenton, a alta salinidade da água tornou mais eficiente a eletroflotação, ao aumentar a condutividade do meio.

Na comparação entre o processo combinado com água produzida sintética e a eletroflotação isolada, houve uma redução de aproximadamente 10 vezes no valor do tempo de meia vida, a favor do processo combinado, o que comprova sua eficiência; ele apresentou taxa de remoção de óleo da ordem de 90%.

Com a utilização da água produzida real, o processo combinado tornou-se ainda mais eficiente que o conduzido com água produzida sintética, pois o tempo de meia vida teve seu valor reduzido em torno de 5 vezes.

O processo combinado não se mostrou suscetível ao teor inicial de óleos e graxas nem à salinidade da água, o que evidencia sua robustez. A aplicação desta técnica requer menores tempos de residência do efluente a tratar no interior do reator, o que possibilita, em escala industrial, a utilização de equipamentos de menor porte.

Como sugestões para trabalhos futuros, têm-se os seguintes temas:

- a) aprofundar o estudo da cinética do processo combinado;
- b) variar a concentração de íons cloreto (Cl⁻) e avaliar seus efeitos sobre a eficiência do processo combinado;
- c) avaliar a degradação da matéria orgânica.

7. Referências Bibliográficas

ADAMSON, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976.

AGUIAR, A.; FERRAZ, A.; CONTRERAS, D.; RODRIGUEZ, J. Mecanismo e Aplicações da Reação de Fenton Assistida por Compostos Fenólicos Redutores de Ferro. *Química Nova*, 2007.

ALVES, J. F. **Aplicação do Reagente de Fenton no Tratamento de Líquidos Lixiviados de Aterros Sanitários**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2004.

BACARDIT, J.; STÖTZNER, J.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Effect of Salinity on the Photo-Fenton Process. *American Chemical Society*, 2007.

BEEBY, J. P.; NICOL, S. K. Concentration of Oil-in-Water Emulsion Using the Air-Sparged Hydrocyclone. *Filtration & Separation*, p. 141-146, 1993.

BENNETT, G. F. The Removal of Oil from Wastewater by Flotation: *A Review*, v. 18, n. 3, p. 189-253, 1988.

BIDGA, R. J. Consider Fenton's Chemistry for Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Progress*, v. 91, n. 12, p. 62-66, 1995.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations. *Separation and Purification Technology*, p. 221-232, 1997.

CAPPS, R. W.; METELLI, G. N.; BRADFORD, M. L. Reduce Oil and Grease Content in Wastewater. *Hydrocarbon Processing*, p. 102-110, 1993.

CELIN, M. P.; KAPOOR, J.; SHARMA, R. Studies on Photo-degradation of 2,4-dinitrotoluene in Aqueous Phase. *Chemosphere* 53, p. 63-69, 2003.

CEPETRO – Centro de Pesquisas sobre Petróleo. Teorias sobre a possível origem do petróleo. Fonte: Apostila da PETROBRAS. Disponível em <http://www.cepetro.unicamp.br/petroleo/origem.html>. Acesso em: Set. 2008.

CHAMARRO, E.; MARCO, A.; ESPLUGAS, S. Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 1047-1051, 2001.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE P. L. Novel Electrode System for Electroflotation of Wastewater. *Environmental Science & Technology*, v. 36, n. 4, 2002.

CHEN, G. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. *Separation and Purification Technology*, 2003.

CHEN, X.; CHEN, G. Stable Ti/RuO₂ – Sb₂O₅ – SnO₂ Electrodes for O₂ Evolution. *Electrochimica Acta*, 2005.

CONAMA, disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legipesq>, consultado em 05/04/2009.

COELHO, A.; CASTRO, A. V.; DEZOTTI, M.; SANT'ANNA JÚNIOR, G. L. Treatment of Petroleum Refinery Sourwater by Advanced Oxidation Processes. *Journal of Hazardous Materials*, p. 178-184, 2006.

DANTAS, T. L. P. **Decomposição de Peróxido de Hidrogênio em um Catalisador Híbrido e Oxidação Avançada de Efluente Têxtil por Reagente Fenton Modificado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2005.

ELLIS, M. M.; FISCHER, P. W. Clarifying Oilfield and Refinery Waste Waters by Gas Flotation. *Journal of Petroleum Technology*, p. 426-430, 1973.

FLOTRON, V.; DELTEIL, C.; PADELLEC, Y.; CAMEL, V. Removal of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, Sludge and Sediment Samples Using the Fenton's Reagent Process. *Chemosphere*, 59, p. 1427-1437, 2005.

FORDEDAL, H.; NODLAND, E.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. M. A Multivariate Analysis of W/O Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 173, p. 396-405, 1995.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. *Química Nova*, 2000.

FUKUI, Y.; YUU, S. *AIChEj*, p. 201, 1985.

GARCÍA-MONTAÑO, J.; TORRADES, F.; GARCÍA-HORTAL, J. A.; DOMÈNECH, X.; PERAL, J. Combining Photo-Fenton Process with Aerobic Sequencing Batch Reactor for Commercial Hetero-Bireactive dye Renoval. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 67, p. 86-92, 2006.

HOSNY, A. Y. Separation of Oil from Oil/Water Emulsions Using an Electroflotation Cell with Insoluble Electrodes. *Filtration & Separation*, 1992.

HOSNY, A. Y. Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique. *Separations Technology*, 1995.

JULIO, M.; NEVES, E. F. A.; TROFINO, J. C.; BERNARDO, L. Emprego do Reagente de Fenton como Agente Coagulante na Remoção de Substâncias Húmicas de Água por Meio da Flotação por Ar Dissolvido e Filtração. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 11, n. 3, p. 260-268, 2006.

KANG, Y. W.; HWANG, K. Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process. *Water Research*, v. 34, n.10, p. 2786-2790, 2000.

KIM, S. M.; GEISSEN, S. U.; VOLGELPOHL, A. Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction. *Water Science and Technology*, v. 35, n. 4, p. 239-249, 1997.

KIWI, J.; LOPEZ, J. A.; NADTOCHENKO, V. Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention during Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl⁻). *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 2162-2168, 2000.

KOREN, J. P. F.; SYVERSEN, U. State-of-the Art Electroflocculation. *Filtration e Separation*, p. 153-156, 1995.

KREMER, M. L. The Fenton Reaction. Dependence of the Rate on pH. *American Chemical Society*, 107, p. 1734-1741, 2003.

KUO, W. G. Decolorizing dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Water Research*, v. 26, n. 7, p. 881-886, 1992.

LANGE, C. L.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. C. S.; JÚNIOR, W. R. M. Tratamento de Lixiviado de Aterro Sanitário por Processo Oxidativo Avançado Empregando Reagente de Fenton. *Engenharia Sanitária Ambiental*, 2006.

LEITE, J. C. A.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; SALES FILHO, I. O. Aplicação da Eletroflotação para Remoção de Óleo Emulsionado em Águas de Produção de Campos de Petróleo. *4º PDPETRO*, 2007.

LEITE, J. C. A. **Estudo de um Reator para Eletroflotação de Águas Residuais da Indústria do Petróleo Visando sua Reutilização**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil, 2008.

LELINSKI, D. **ASH Flotation of Dispersed Oil Droplets – A Model System for Betumen Flotation from Tar Sand**. M. Sc. Thesis, University of Utah, USA, 1993.

LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W. **Biotecnologia Industrial**, v. 3, 1 ed., São Paulo: Edgard Blücher, p. 513-546, 2001.

MACHULEK, A.; MORAES, J. E. F.; GIONGO, C. V.; SILVÉRIO, C. A.; FRIEDRICH, L. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; GONZALEZ, M. C.; QUINA, F. H. Abatement of the Inhibitory Effect of Chloride Anions on the Photo-Fenton Process. *Environmental Science & Technology*, 41, p. 8459-8463, 2007.

MACIEL, R.; SANT ANNA, G. L.; DEZOTTI, M. Phenol Removal from High Salinity Effluents Using Fenton's Reagent and Photo-Fenton Reactions. *Chemosphere*, 57, 711, 2004.

MANSOUR, B. L.; CHALBI, S. Removal of Oil from Oil/Water Emulsions Using Electroflotation Process. *Journal of Applied Electrochemistry*. V. 36, p. 577-581, 2006.

MARKKHASIN, I. L.; NAZAROV, V. D.; KOZLOVA, T. I. Vodosnabzh. *Sanit. Tekh.*, 1981.

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

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

NASCIMENTO, M. R. A. **Utilização da Eletroflotação como Alternativa na Remoção de Óleos Emulsificados em Efluentes da Indústria de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2003.

NEYENS, E.; BAEYENS, J. A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique. *Journal of Harzadous Materials*, 28, p. 33-50, 2003.

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A.; VILLA, R. D. Fundamentos e Aplicações Ambientais dos Processos Fenton e Foto-Fenton. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 400-408, 2007.

OLIVEIRA, A. P.; LUZ, A. B. Recursos Hídricos e Tratamento de Águas na Mineração. *CETEM/MCT*, 32 p., 2001.

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

PETROBRAS, disponível em: http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Petrobras.html, consultado em 05/04/2009.

PETROBRAS, disponível em: <http://portalep.petrobras.com.br/UNSEAL/>, consultado em 07/04/2009.

RAMALHO, J. B. V. S. Curso Básico de Processamento de Petróleo: Tratamento de Água Oleosa. *RPSE/DIROL/SEPET*, 1992.

RODRIGUEZ, M. L.; TIMOKHIN, V.; CONTRERAS, S.; CHAMARRO, E.; ESPLUGAS, S. Rate Equation for the Degradation of Nitrobenzene by Fenton-like Reagent. *Adv. Environ. Res.* v.7, p. 583-595, 2003.

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

ROSIN, A. P. **Comparação da Eficiência dos Métodos de Fenton e Ozonização no Tratamento de Sedimento Estuarino Contaminado por Petróleo Cru**. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, Santa Catarina, Brasil, 2007.

RUBIO, J.; SOUZA, M. L.; SMITH, R. W. Overview of Flotation as a Wastewater Treatment Technique. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 139-155, 2002.

SANTOS, A. C.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo Utilizando o Método da Eletroflotação. *4º PDPETRO*, p. 21-24, 2007.

SANTOS, F. V.; AZEVEDO, E. B.; SANT'ANNA JÚNIOR, G. L.; DEZOTTI, M. Photocatalysis as a Tertiary Treatment for Petroleum Refinery Wastewaters. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v. 23, n. 4, p. 451-460, 2006.

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

SILVA, P. T. S.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F.; NETO, B. B.; MOTTA, M.; CASTRO, G. R.; SILVA, V. L. Endogenous Iron as a Photo-Fenton Reaction Catalyst for the Degradation of Pah's in Soils. *J. Braz. Chem. Soc.* v. 19, n. 2, p. 329-336, 2008.

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

WATTS, R. J.; HALLER, D. R.; JONES, A. P.; TEEL, A. L. A Foundation for the Risk-Based Treatment of Gasoline-Contaminated Soils Using Modified Fenton's Reaction. *Journal of Hazardous Materials*. B76, p. 73-89, 2000.

Anexo**Tabela A.1** – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 30 mg/L de Fe^{2+} , 1000 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,11	472	-
0	3,06	472	0
10	2,90	446	5,51
20	2,87	393	16,74
40	2,86	374	20,76
90	2,90	354	25,00
120	2,92	301	36,23
150	2,93	286	39,41
180	2,94	277	41,31

Tabela A.2 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 1000 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,37	347	-
0	2,98	347	0,00
5	2,88	276	20,46
10	2,79	258	25,65
20	2,74	178	48,70
40	2,71	134	61,38
60	2,71	98	71,76
90	2,72	92	73,49
150	2,77	37	89,34
180	2,81	31	91,07

Tabela A.3 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 150 mg/L de Fe^{2+} , 1000 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,40	410	-
0	2,50	410	0
5	2,43	324	20,98
10	2,38	320	21,95
20	2,36	326	20,49
40	2,35	340	17,07
60	2,36	340	17,07
90	2,37	340	17,07
120	2,40	346	15,61
150	2,41	340	17,07
180	2,46	349	14,88

Tabela A.4 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 250 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	6,87	236	-
0	3,08	236	0
5	2,92	222	5,93
10	2,89	225	4,66
20	2,85	107	54,66
40	2,85	112	52,54
60	2,87	110	53,39
90	2,87	111	52,97
120	2,90	114	51,69
150	2,95	115	51,27
180	2,98	112	52,54

Tabela A.5 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	6,69	394	-
0	3,05	394	0,00
5	2,99	383	2,79
10	2,95	357	9,39
20	2,91	267	32,23
40	2,92	264	32,99
60	2,94	186	52,79
90	2,96	192	51,27
120	2,98	43	89,09
150	2,99	22	94,42
180	2,99	20	94,92

Tabela A.6 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 1500 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 3,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,69	494	-
0	2,77	494	0
5	2,59	163	67,00
10	2,51	247	-
20	2,51	172	65,18
40	2,51	144	70,85
60	2,51	111	77,53
90	2,54	126	74,49
120	2,60	194	-
150	2,65	220	-
180	2,73	337	-

Tabela A.7 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 4,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,75	496	-
0	3,00	496	0
5	2,72	330	-
10	2,66	523	-
20	2,64	386	22,18
40	2,66	340	31,45
60	2,70	332	33,06
90	2,77	314	36,69
120	2,83	312	37,10
150	2,86	300	39,52
180	2,88	266	46,37

Tabela A.8 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 5,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	7,57	578	-
0	3,15	578	20,07
5	2,7	519	10,21
10	2,62	481	16,78
20	2,59	523	9,52
40	2,59	533	7,79
60	2,61	466	19,38
90	2,66	426	26,30
120	2,71	487	15,74
150	2,78	447	22,66
180	2,83	426	26,30

Tabela A.9 – Resultados do experimento do processo Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 e pH inicial 6,0.

Tempo (min)	pH	TOG (mg/L)	Remoção do TOG (%)
Branco	8,06	642	-
0	3,07	642	46,42
5	2,83	357	44,39
10	2,75	289	54,98
20	2,73	191	70,25
40	2,75	201	68,69
60	2,77	210	67,29
90	2,79	192	70,09
120	2,86	234	63,55
150	2,92	274	57,32
180	2,96	304	52,65

Tabela A.10 – Resultados do experimento da eletroflotação, com diferença de potencial 3,0 V e TOG inicial 292 mg/L.

Tempo (min)	TOG – Ponto 1 (mg/L)	TOG – Ponto 2 (mg/L)	TOG – Ponto 3 (mg/L)	TOG – Ponto 4 (mg/L)
0	292	292	292	292
15	158	140	153	168
30	109	116	139	118
45	108	94	91	90
60	84	64	60	66

Tabela A.11 – Resultados do experimento da eletroflotação, com diferença de potencial 4,0 V e TOG inicial 275 mg/L.

Tempo (min)	TOG – Ponto 1 (mg/L)	TOG – Ponto 2 (mg/L)	TOG – Ponto 3 (mg/L)	TOG – Ponto 4 (mg/L)
0	275	275	275	275
15	91	87	89	102
30	50	49	55	59
45	36	35	39	43
60	28	28	13	30

Tabela A.12 – Resultados do experimento da eletroflotação, com diferença de potencial 5,0 V e TOG inicial 335 mg/L.

Tempo (min)	TOG Ponto 1 (mg/L)	TOG Ponto 2 (mg/L)	TOG Ponto 3 (mg/L)	TOG Ponto 4 (mg/L)
0	335	335	335	335
15	82	49	53	53
30	11	9	11	15
45	5	3	6	4
60	4	3	5	3

Tabela A.13 – Resultados do experimento do processo combinado eletroflotação + Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 , pH inicial 3,0, diferença de potencial 4,0 V e TOG inicial 600 mg/L.

Tempo (min)	TOG Ponto 1 (mg/L)	TOG Ponto 2 (mg/L)	TOG Ponto 3 (mg/L)	TOG Ponto 4 (mg/L)	TOG Ponto 5 (mg/L)
0	600	600	600	600	600
5	23	6	19	12	33
10	29	40	46	16	51
15	42	36	30	19	18
20	21	9	12	11	21
25	15	14	15	39	28
30	21	54	48	52	38
45	22	53	65	39	44
60	80	57	49	49	11

Tabela A.14 – Resultados do experimento do processo combinado eletroflotação + Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 , pH inicial 3,0, diferença de potencial 4,0 V e TOG inicial 280 mg/L.

Tempo (min)	TOG Ponto 1 (mg/L)	TOG Ponto 2 (mg/L)	TOG Ponto 3 (mg/L)	TOG Ponto 4 (mg/L)	TOG Ponto 5 (mg/L)
0	280	280	280	280	280
1	58	58	66	68	92
2	68	74	77	88	95
3	87	88	83	80	106
4	90	96	92	88	104
5	81	76	81	80	111
10	30	28	23	41	35
20	47	41	21	24	26
30	19	27	87	25	11
45	23	17	18	29	33
60	20	24	24	12	92

Tabela A.15 – Resultados do experimento do processo combinado eletroflotação + Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 , pH inicial 3,0, diferença de potencial 4,0 V e TOG inicial 925 mg/L.

Tempo (min)	TOG Ponto 1 (mg/L)	TOG Ponto 2 (mg/L)	TOG Ponto 3 (mg/L)	TOG Ponto 4 (mg/L)	TOG Ponto 5 (mg/L)
0	925	925	925	925	925
5	29	29	19	22	31
10	21	20	28	36	42
15	30	45	51	26	67
20	81	26	38	35	62
25	46	38	57	28	85
30	21	23	27	8	71
45	45	20	20	54	88
60	49	68	55	77	36

Tabela A.16 – Resultados do experimento do processo combinado eletroflotação + Fenton, com concentrações de 100 mg/L de Fe^{2+} , 500 mg/L de H_2O_2 , pH inicial 3,0, diferença de potencial 4,0 V, TOG inicial 988 mg/L, com água produzida real.

Tempo (min)	TOG Ponto 1 (mg/L)	TOG Ponto 2 (mg/L)	TOG Ponto 3 (mg/L)	TOG Ponto 4 (mg/L)	TOG Ponto 5 (mg/L)
0	988	988	988	988	988
1	50	100	89	107	269
2	52	56	60	62	104
3	43	45	47	51	115
4	41	46	44	48	94
5	45	39	41	42	79
10	36	37	37	37	63
20	33	38	21	29	180
30	30	27	21	33	104
45	33	32	34	37	79
60	38	25	37	36	100