



UNIVERSIDADE TIRADENTES - UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO A
ELETROFLOTAÇÃO E O PROCESSO COMBINADO
ELETROFLOTAÇÃO/FENTON EM REATOR DE RECICLO
FECHADO**

Autora: Josiane Silva de Oliveira

Orientadoras: Prof^a. Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti

Prof^a. Dr^a. Katlin Ivon Barrios Eguiluz

ARACAJU, SE - BRASIL.

MARÇO DE 2012

TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO A ELETROFLOTAÇÃO E O
PROCESSO COMBINADO ELETROFLOTAÇÃO/FENTON EM REATOR DE RECICLO
FECHADO

Josiane Silva de Oliveira

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.*

Universidade Tiradentes - PEP/UNIT

Katlin Ivon Barrios Eguiluz, *D. Sc.*

Universidade Tiradentes - PEP/UNIT

Mônica Maria Diniz Leão, *D. Sc.*

Universidade Federal de Minas Gerais

(membro externo)

Giancarlo Richard Salazar Banda *D. Sc.*

Universidade Tiradentes - PEP/UNIT

(membro interno)

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2012

Aos meus dedicados pais, Maria do Socorro e Josinaldo Oliveira.
Que sempre me apoiam e me incentivam em todos os momentos da minha vida.

“Cada segundo é tempo para mudar tudo para sempre”

Charles Chaplin

Agradecimentos

Às professoras Eliane e Katlin, pela orientação, incentivo, contribuição, sábios conselhos e principalmente paciência em todas as fases do mestrado.

Ao professor Gabriel Francisco da Silva da Universidade Federal de Sergipe, pelo acesso ao analisador de TOG e apoio técnico.

A professora Montserrat Fortuny Heredia pelo fornecimento do óleo e suas características para a construção do trabalho

Aos colegas do mestrado Juciara, Leila, Leandro, Otávio Leite, Igor, Samuel, Fábio, Dheiver, Ana Cely, Aline, Larissa, Raniere e Tarciso que comigo estudaram neste curso, pelos exemplos e compartilhamento de experiências.

As minhas amigas que estiveram sempre presente em todas as fases do mestrado, Simone Freitas e Marluce Santana, pelo incentivo, companheirismo.

Aos alunos de iniciação científica pelo empenho e dedicação para a realização deste trabalho, Levy Portela, Igor Aragão, Glauber, Daniele Suzanne, Carol Montezuna, Dayanne Santos e Reno.

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

A FAPITEC pelo apoio financeiro.

Aos funcionários do ITP.

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 DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO A ELETROFLOTAÇÃO E O PROCESSO COMBINADO ELETROFLOTAÇÃO/FENTON EM REATOR DE RECICLO FECHADO

Josiane Silva de Oliveira

A produção de petróleo gera grandes volumes de água com teores de óleos e graxas (TOG) consideráveis, tornando-se um problema agravante ao meio ambiente, caso seja descartado indevidamente. O processo de eletroflotação é uma técnica de tratamento da água produzida que reduz significativamente a quantidade de TOG, sendo uma técnica viável para o tratamento desse efluente. Diante deste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a remoção do óleo presente na água produzida sintética utilizando os processos de eletroflotação ou eletroflotação/Fenton em diferentes vazões volumétricas, assim como a variação da diferença de potencial utilizando um reator eletroquímico de fluxo contínuo e reciclo fechado. A diferença de potencial de 5,0 V aplicada aos eletrodos, juntamente com a vazão de 100 L h⁻¹ resultou em maior eficiência para o processo de eletroflotação comparado com outros valores das variáveis estudadas, atingindo valores de remoção na ordem de 99%. Para o processo combinado eletroflotação/Fenton a diferença de potencial de 4,0 V aplicada aos eletrodos, utilizando uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e a razão 06:01 de [H₂O₂]/[Fe²⁺] resultou em maior eficiência, atingindo valores de remoção na ordem de 93% em 30 minutos de eletrólise.

Palavras-chave: Água produzida, 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.)

WASTEWATER TREATMENT USING THE ELECTROFLOTATION AND THE
ELECTROFLOTATION/FENTON COMBINED PROCESS IN OF REACTOR CLOSED
SYSTEM

Josiane Silva de Oliveira

Petroleum processing yields great amounts of water with considerable contents of oil and greases (COG), being a risk to the environment, in cases where incorrect disposal is done. Therefore, the electroflotation process is a technique of wastewater treatment that reduces significantly the COG, being a viable technique for the wastewater treatment. In this context, the present work has as goal investigate the oil removal present in synthetic wastewater using the electroflotation or electrofotation/Fenton process in different volumetric flows, well as potential difference variation using an electrochemical reactor with continuous flow and closed recycle. The potential difference of 5.0 V was applied to the electrodes, together with a flow of 100 L h⁻¹ resulting in a higher efficiency of the electroflotation process, reaching removal values of 99%. For the electroflotation/Fenton combined process the potential difference of 4.0 V was applied to the electrodes, using a volumetric flow of 100 L h⁻¹ and a ratio of 06:01 of [H₂O₂]/[Fe²⁺] resulting in a better efficiency of the combined process of electroflotation/Fenton, reaching removal values of 93% in 30 minutes of electrolysis.

Key-words: Produced water, electroflotation, Fenton.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivo Geral	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Petróleo	5
3.2. Água produzida pela indústria de petróleo	7
3.2.1. Origem da água produzida	7
3.2.2. Produção Global de água produzida em terra (onshore) ou em mar (offshore)	9
3.2.3. Características da água produzida	10
3.2.4. Descarte da água produzida	12
3.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)	15
3.3.1. Processo Fenton	19
3.3.2. Eletrólise	20
3.3.3. Eletroflotação	21
3.4. Modelo de reciclo para o reator PFER e CSTR.	25
3.5. Fluxo das bolhas geradas no processo eletroquímico	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1. Preparo da Água produzida sintética	32
4.2. Sistema Experimental	33
4.3. Determinação da área efetiva do ânodo de DSA® e do cátodo de aço inox 316	35
4.4. Eletroflotação	36

4.5. Processo Combinado	37
4.6. Determinações Analíticas	39
4.6.1. Determinação do pH	39
4.6.2. Determinação do teor de óleos e graxas (TOG)	39
4.6.3. Determinação do Peróxido Residual	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Caracterização do óleo de trabalho	41
5.2. Estudo do processo de eletroflotação	42
5.2.1. Efeito da densidade de corrente	42
5.2.2. Efeito da diferença de potencial (ddp)	46
5.2.3. Efeito da vazão volumétrica	48
5.2.4. Estudo do planejamento experimental	50
5.2.5. Balanço de massa para o reator CSTR	55
5.2.6. Comparação do Processo em Batelada com o Fluxo Contínuo	57
5.3. Processo Combinado eletroflotação/Fenton	58
5.3.1. Efeito do Reagente Fenton	58
5.3.2. Estudo do planejamento experimental	62
6. CONCLUSÃO	71
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
ANEXO I	79
Cálculo da área efetiva do anodo (DSA [®])	79
ANEXO II	81
Eletroflotação	81
No Reator PFER	82
Variação da Concentração de TOG em Função do Tempo	82
Planejamento Estatístico para o reator PFER	84

ANEXO III	94
Variação do pH em função do tempo para o processo combinado com Eletroflotação/Fenton.	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Produção global da água produzida em terra (<i>onshore</i>) e em mar (<i>offshore</i>)._____	10
Figura 2. Tratamento e disposição da água produzida. _____	14
Figura 3. Esquema simplificado da reação de Fenton, pH ácido (A^{n-} : ânion inorgânico, RH: composto orgânico DE LAAT <i>et al.</i> , 2004). _____	16
Figura 4. Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV-Banda de valência; BC- Banda de condução. _____	18
Figura 5. Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico. _____	25
Figura 6. (A) Gráfico do sistema experimental para o processo de eletroflotação, reator PFER (1), alimentação do reator (2), colmeia dos eletrodos (3), saída do reator (4), caixa de separação do óleo (5), reator CSTR (6), rotâmetro (7), ponto de coleta (8). B) Fotografia do reator eletroquímico em fluxo contínuo utilizado no processo de eletroflotação. _____	33
Figura 7. Gráfico do sistema experimental para o processo de eletroflotação/Fenton, reator PFER (1), alimentação do reator (2), colmeia dos eletrodos (3), saída do reator (4), caixa de separação do óleo (5), reator CSTR (6), rotâmetro (7), ponto de coleta (8), Ponto (9) e (10) Bomba <i>Aquarium pump minjiang</i> bomba submersa NS 160, responsável pelo fornecimento de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato de ferro (Fe_2SO_4). _____	34
Figura 8. Fotografias do: a) Cátodo de aço inoxidável 316 e b) DSA [®] De Nora $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$. _____	35
Figura 9. Variação do percentual de remoção do TOG com tempo de reação, para vazão volumétrica de 100 L h^{-1} e diferença de potencial de 4 V (■) e 5 V (◆) (A), na Figura B vazão volumétrica de 200 L h^{-1} e diferença de potencial de 4, V (■) e 5 V (◆). _____	47
Figura 10. Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para vazões de 200 L.h^{-1} (◆) e 100 L.h^{-1} (■) e diferença de potencial de 4,0 V (A) e 5 V (B). _____	49
Figura 11. Gráfico de Pareto. _____	51
Figura 12. Curva de superfície para a remoção do percentual de TOG. _____	52

Figura 13. Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo para o percentual de remoção do TOG. _____	53
Figura 14. Interpretação geométrica dos efeitos no planejamento fatorial 2^2 para o percentual de remoção de TOG. Os valores nos vértices do retângulo são as respostas médias (rendimentos percentuais). _____	54
Figura 15. Curva da variação de TOG/TOGo em função do tempo, para uma ddp = 5 V e $Q_v = 100 \text{ L h}^{-1}$. _____	56
Figura 16. Comparação do processo em batelada com o de fluxo contínuo na remoção de TOG em função do tempo para uma ddp de 5,0 V e vazão volumétrica de 100 L h^{-1} . _____	58
Figura 17. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos combinado com Fenton: (—●—=6:1) e (—■— = 2:1) e o processo de eletroflotação (—▲—) com $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$ e ddp= 4 V. _____	59
Figura 18. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (—●—=6:1); (—■—=2:1) e o processo de eletroflotação (—▲—) $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$ e ddp= 5V. _____	60
Figura 19. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (—●— = 6:1); (—■—=2:1) e eletroflotação (—▲—) com _____	61
Figura 20. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (—●— = 6:1); (—■—=2:1) e eletroflotação (—▲—) com _____	62
Figura 21. Diagrama de Pareto. _____	65
Figura 22. Valores experimentais <i>versus</i> valores previstos pelo modelo para a resposta do percentual de remoção do TOG. _____	67
Figura 23. Superfície de resposta e curvas de nível para o percentual de remoção do TOG em função da vazão volumétrica (Q_v) e diferença de potencial (ddp), na condição da razão $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}] = 6:1$. _____	68
Figura 24. Superfície de resposta e curvas de nível para percentual de remoção do TOG em função da vazão volumétrica (Q_v) e $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$, na condição da diferença de potencial (ddp) = 4 V. _____	69

Figura 25. Superfície de resposta e curvas de nível para percentual de remoção do TOG em função da ddp e razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, na condição do ponto central da vazão volumétrica 100 L h^{-1} . _____ 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico - % em peso	6
Tabela 2. Tipos e classificação dos Processos Oxidativos Avançados.	17
Tabela 3. Resumo dos processos de remoção de óleo.	24
Tabela 4. Valores dos parâmetros independentes utilizados para realizar os experimentos no processo eletroquímico de eletroflotação.	37
Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos para o ponto central.	37
Tabela 6. Valores das variáveis independentes utilizados para realização dos experimentos para o processo combinado Eletroflotação / Fenton.	38
Tabela 7. Planejamento fatorial 2^3 com 4 experimentos no ponto central para o processo combinado eletroflotação/ Fenton.	38
Tabela 8. Características do petróleo.	41
Tabela 9. Taxa de Fluxo volumétrico de Gás e remoção de TOG para cada experimento.	43
Tabela 10. Diâmetro de bolhas dos gases (H_2 , O_2 e Cl_2) e as respectivas condições experimentais.	44
Tabela 11. Dados operacionais realizados com o processo de eletroflotação.	45
Tabela 12. Planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos para o ponto central com os valores das variáveis independentes.	50
Tabela 13. Análise de variância – ANOVA - % Remoção do TOG.	51
Tabela 14. Resultado do planejamento fatorial de experimentos para o processo combinado eletroflotação/Fenton.	63
Tabela 15. Estimativas por ponto e por intervalo (75%) e testes de hipóteses para os efeitos.	64
Tabela 16. Análise de variância – ANOVA - % Remoção do TOG.	66

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Na indústria do petróleo, o próprio petróleo (óleo) é a maior fonte de contaminação das águas, cuja mistura (água/óleo) é originada nos estágios de produção, transporte e refino, bem como durante a utilização de seus derivados.

Ao longo da exploração de petróleo em jazidas em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*), existe geração concomitante de um efluente aquoso, denominado água produzida, que representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Para manter as condições de pressão na rocha-reservatório, condição para a migração do petróleo para os poços, principalmente em áreas *offshore*, normalmente é efetuada uma operação de injeção de águas nas camadas inferiores do reservatório. A quantidade de água produzida associada com o óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ou até mesmo próximo a 100% ao fim da vida econômica dos poços.

A água produzida além de conter uma grande quantidade de óleo, pode conter uma série de poluentes contaminantes que apresentam composição química bastante complexa. Estes efluentes da indústria petroquímica possuem uma característica particular onde a fase oleosa tende a formar uma emulsão, tipicamente contendo gotículas de óleo na faixa de 0,1 a 100 μm de diâmetro.

O processo de separação óleo/água frequentemente utilizado pela indústria do petróleo é floculação, onde são utilizados floclulantes poliméricos, íons de ferro e alumínio, hidrociclones e a flotação. O último processo procura recuperar o resíduo de óleo através da separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones procuram acelerar este processo. Nos hidrociclones a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro do hidrociclone, sendo direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de menor diâmetro. Este fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Esta fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito.

Em campos terrestres as águas produzidas tratadas com alguns desses equipamentos podem apresentar teores de óleo em torno de 5 mg.L^{-1} . Em sistemas marítimos, com pouco tempo de residência, são obtidos valores superiores a 30 mg.L^{-1} . O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente na forma de emulsão e condicioná-la para a reinjeção ou descarte.

Por outro lado, uma série de tecnologias alternativas para o tratamento de efluentes industriais como um todo está sendo desenvolvida, incluindo a adsorção de poluentes em carvão ativado e processos oxidativos avançados (POAs). Esta última tecnologia faz uso da capacidade degradativa dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são gerados *in situ*. Os processos eletroquímicos e a reação Fenton fazem parte dos POAs.

A reação de Fenton consiste na combinação do peróxido de hidrogênio e de íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$). Seu mecanismo reacional consiste, primeiramente, na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons ferrosos, levando à formação de radicais hidroxila.

Os processos eletroquímicos apresentam vantagens interessantes e ecológicas para o tratamento de efluentes, dentre elas: dispensa à adição de produtos químicos, o processo é controlado eletricamente, não possui partes móveis, portanto, precisam de pouca manutenção mecânica, os processos podem ser facilmente automatizados, possuem bom desempenho, pois a geometria das células pode ser projetada para maximizar o rendimento e facilidade de controle, uma vez que a cinética dos processos é determinada pelo potencial de trabalho e/ ou densidade de corrente que pode ser facilmente ajustado conforme necessário.

Também existem outras técnicas aplicadas para a remoção do óleo presente na água, incluindo uma variedade de filtros, dosagem química, osmose reversa, separação por gravidade, ultrafiltração, microfiltração, processo biológico, flotação por ar, membranas, biorreator, adsorção de carbono, coagulação química, eletrocoagulação, eletroflotação.

Dentre estas técnicas, a eletroflotação é uma alternativa promissora para a remoção do óleo presente nestes efluentes; neste processo são geradas, eletroquimicamente bolhas de gás que conseguem remover grande parte do óleo emulsificado devido ao diâmetro das bolhas de gás que são geradas, ela separa as partículas baseadas no contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo, como as fases de gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente.

Capítulo 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esta dissertação teve como objetivo geral a investigação da remoção do óleo presente na água produzida sintética utilizando os processos de eletroflotação ou eletroflotação/Fenton em diferentes vazões volumétricas, e diferentes potenciais, utilizando um reator eletroquímico de fluxo contínuo e reciclo fechado.

2.2. Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, esse trabalho apresenta:

- i) Estudar a eficiência da remoção do óleo contido na água produzida sintética pelo processo de eletroflotação, observando o efeito da diferença de potencial e a vazão volumétrica;
- ii) Comparar os resultados obtidos no tratamento de eletroflotação da água produzida sintética em fluxo contínuo e reciclo fechado com o processo em batelada;
- iii) Estudar a eficiência da remoção do óleo contido na água produzida sintética pelo processo combinado eletroflotação/Fenton com fluxo contínuo e reciclo fechado, observando o efeito da diferença de potencial, vazão volumétrica e reação Fenton;

- iv) Comparar os resultados obtidos no tratamento de eletroflotação da água produzida sintética em fluxo contínuo e reciclo fechado com o processo em batelada,
- v) Comparar os resultados obtidos no tratamento combinado eletroflotação/Fenton da água produzida sintética de fluxo contínuo e reciclo fechado com o processo em batelada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Petróleo

Indispensável à sociedade moderna, o petróleo é uma das substâncias mais utilizadas nos dias atuais como principal fonte de energia. A palavra petróleo é originada do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão (THOMAS, 2001).

O petróleo é um produto da decomposição da matéria orgânica armazenada em sedimentos, que migra através de aquíferos e fica aprisionado em reservatórios. O sedimento no qual a matéria orgânica se acumula, é rico em minerais de argila, enquanto que a maioria das camadas dos terrenos sedimentares que constituem campos de petróleo ou gás é de arenito (consistindo de grãos de quartzo), de calcários dolomíticos (consistindo de minerais carbonáticos) e rochas muito fraturadas de outras espécies. Como por exemplo, no campo de Carmópolis, em Sergipe – Brasil, há petróleo encontrado nas rochas ígneas do embasamento fraturado (CORRÊA, 2003).

Além da matéria orgânica, as rochas sedimentares também têm suma importância na geração do petróleo, principalmente pelo acúmulo de fragmentos de outros minerais e detritos orgânicos, e que, quando se encontra num ambiente de pouca permeabilidade – o que inibe a ação de água circulante e diminui a quantidade de oxigênio existente – criam as condições necessárias para a formação do petróleo. Esse tipo de rocha é chamado de rocha geradora (CARDOSO, 2005).

Após o processo de formação do petróleo, para que o mesmo se acumule, formando posteriormente um reservatório, é necessário que ocorra a sua migração e que no percurso desta migração exista alguma armadilha geológica que permita a acumulação do óleo. Está “migração” ainda é um assunto que gera polemica entre os geólogos; no entanto, o que se percebe é que o petróleo é expulso da rocha onde foi gerado, talvez pelo microfraturamento já observado nas rochas geradoras ou devido às altas pressões de compactação existentes.

Deste modo o petróleo migra da rocha geradora para outra rocha, porosa e permeável, chamada rocha reservatório, e continua seu fluxo no interior da mesma até ser contido por uma estrutura geológica compreendida dentro de uma rocha selante (impermeável), que permita que o petróleo ali se confine.

Não havendo a presença de uma rocha selante e de uma armadilha (também chamada como trapa), o petróleo não se acumularia, e continuaria seu fluxo rumo a áreas de menor pressão, culminando em exsudações ou perda por degradação bacteriana e oxidação.

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 1 (THOMAS, 2004).

Tabela 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.

AHMADUM *et al.* (2009) citam as seguintes variáveis que definem a fração de óleo que estará presente na fase dispersa e dissolvida: composição do óleo, pH, salinidade, total de sólidos dissolvidos, temperatura, razão água/óleo, tipo e quantidade de produtos no campo de petróleo.

As propriedades físico-químicas dos óleos variam de reservatório para reservatório, visto que estas dependem essencialmente, da composição dos hidrocarbonetos, tipos e teores de impurezas. Os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados e aromáticos, as resinas e os asfaltenos (LAKE, 2006).

3.2. Água produzida pela indústria de petróleo

3.2.1. Origem da água produzida

De acordo com AHMADUM *et al.*(2009), rochas que existem naturalmente em formações subterrâneas são geralmente permeadas por fluidos subterrâneos como óleo, gás e água salina. Antes dos compostos de hidrocarbonetos serem capturados nas rochas, as mesmas estavam saturadas com água salina. Hidrocarbonetos com baixa densidade migraram para as cavidades e deslocaram parte da água salina das rochas de formação. Finalmente, rochas reservatório absorveram água salina e hidrocarbonetos (óleo e gás). Existem três fontes de água salina:

- Fluxo acima ou abaixo da zona de hidrocarboneto,
- Fluxo da zona onde se encontram os hidrocarbonetos,
- Fluxo a partir de fluidos injetados e aditivos, resultante das atividades de extração de petróleo.

A primeira categoria é chamada de “água de formação” e torna-se água produzida quando a água salina misturada com hidrocarbonetos chega à superfície (VEIL *et al.* 2004).

Durante a exploração e produção de petróleo, a água está presente na rocha juntamente com o petróleo e o gás natural. Estes fluidos estão separados em camadas. O mais pesado, a água, fica usualmente na parte inferior da rocha, sobre ela o petróleo e acima deste, o gás. É usual a injeção de água no reservatório para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície. A água a ser injetada na rocha pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois de separada. Seja qual for o tipo de água injetada no reservatório, ela é tratada para garantir que não ocorra entupimento dos poros da rocha, dificultando a migração do óleo para os poços. Tanto a água de formação quanto a água injetada são produzidas juntamente com uma mistura de hidrocarbonetos. Na superfície, diferentes processos são usados para separar os hidrocarbonetos do fluido produzido ou água produzida (EKINS *et al.* 2007).

A produção de petróleo compreende tipicamente uma mistura de produtos, incluindo gás, partículas de areia e um fluxo de óleo e água. Um reservatório de petróleo em início de produção, em geral, apresenta uma razão óleo/água muito elevada. À medida que o campo se torna maduro, há a tendência dessa razão tornar-se cada vez menor. Poços em início de operação geram fluidos com cerca de 80%, ou mais, de óleo, enquanto que os poços em campos maduros geram este percentual em água restando somente 20% ou menos, de óleo do total produzido (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Toda a produção de petróleo é enviada para uma unidade de produção, instalada em terra (*onshore*) ou em mar (*offshore*). Normalmente, nessa unidade de produção encontram-se instaladas plantas de processamento, para haver a separação e o tratamento das três fases constituintes da corrente produzida (gás, óleo e água). Algumas unidades de produção realizam a separação parcial das fases, principalmente o gás. O líquido, sendo direcionado a outra unidade, para realizar a separação final. Cada fase separada é submetida a processos específicos, com o objetivo de tratá-la, de maneira a enquadrá-la dentro das especificações requeridas para o fornecimento ao mercado consumidor (gás e óleo) ou para o descarte ou a reinjeção da água produzida. Todo esse conjunto de operações unitárias utilizado para separar e tratar o gás, o óleo e a água, é denominado de processamento primário de petróleo.

No processamento primário de petróleo, o objetivo é separar e tratar as três fases normalmente constituintes da produção do petróleo: gás, óleo e água. No entanto, o aparecimento de sistemas estáveis, formados a partir da dispersão de uma fase em outra, dificulta a separação e o tratamento das fases. Assim, para haver a separação e o tratamento

das fases, são usados produtos químicos específicos e equipamentos de processo apropriados. Produtos químicos são injetados na corrente produzida, para promover a desestabilização dos sistemas dispersos formados. O desemulsificante é injetado para desestabilizar a emulsão obtida a partir da dispersão da água produzida na fase oleosa. Normalmente, também é injetado antiespumante, para evitar o desenvolvimento de espuma, que ocorre durante a descompressão dos fluidos no interior dos equipamentos de separação.

Os separadores gravitacionais são os equipamentos comumente utilizados para fornecer a separação do gás e de grande parte da água do óleo, pelo mecanismo de segregação gravitacional. Também é utilizado um tanque de lavagem para promover a separação da água do óleo, por segregação gravitacional. Os tratadores eletrostáticos são os equipamentos usados para remover a água e o sal do óleo, a teores requeridos de envio às refinarias. Os tratadores eletrostáticos utilizam um campo elétrico de elevada intensidade para promover a separação da água do óleo. Os mesmos são instalados após os tanques de lavagem ou após os separadores gravitacionais (RAMALHO *et al.*, 2006).

A água produzida é responsável por uma variedade de problemas nas operações de campo. Os mais comuns estão relacionados às emulsões, corrosão, incrustações, crescimento microbiano, partículas em suspensão, espumas e sujeiras de equipamentos. Uma variedade de produtos químicos é adicionada para evitar esses problemas (GARCIA, 2006), tais como inibidores de corrosão e incrustação, biocidas, coagulantes, floculantes, surfactantes, quebradores de emulsão e de espuma.

3.2.2. Produção Global de água produzida em terra (onshore) ou em mar (offshore)

A produção de água produzida é estimada em cerca de 250 milhões de barris por dia em comparação com cerca de 80 milhões de barris por dia de óleo. Como resultado, a razão de água para óleo é cerca de 3:1. O acompanhamento global de água aumentou desde uma década atrás e continua a subir (DAL FERRO *et al.*, 2007).

Mediante a Figura 1 pode-se observar uma estimativa da produção de água produzida em terra e em mar desde 1990 com previsão para 2015. Pode-se observar que em 1990 a produção de água em mar não chegava a 50 000 barris por dia, e que em 2015 esse volume pode chegar a 100 000 barris por dia.

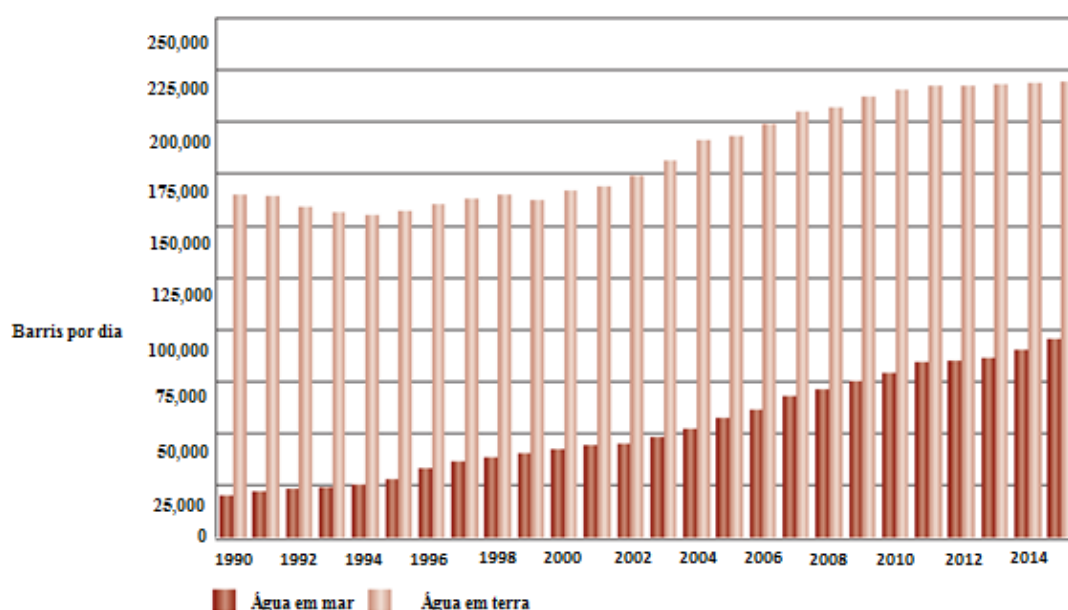


Figura 1. Produção global da água produzida em terra (*onshore*) e em mar (*offshore*).

Fonte: Dal Ferro, 2007.

3.2.3. Características da água produzida

A água produzida é uma mistura de materiais orgânicos e inorgânicos. Alguns fatores como localização geológica do campo, tempo de vida, formação dos seus reservatórios e do tipo de hidrocarboneto sendo produzido, podem afetar as características físicas e químicas da água produzida. Suas características dependem da natureza, formação e armazenamento a partir do qual elas são retiradas, as condições operacionais, e produtos químicos utilizados em instalações de processo. No entanto, a composição da água produzida é qualitativamente

semelhante à produção de petróleo e/ou gás. Os principais compostos da água produzida incluem (TELLEZ *et al.*, 2002):

- Compostos do petróleo dispersos e dissolvidos,
- Minerais dissolvidos,
- Substâncias químicas,
- Sólidos (incluindo a formação de sólidos, corrosão e produtos de escala, bactérias, ceras e asfaltenos),
- Gases dissolvidos.

O óleo é uma mistura de hidrocarbonetos, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno, e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs do inglês “*polycyclic aromatic hydrocarbons*”) e fenóis. A água não pode dissolver todos os hidrocarbonetos, de modo que a maior parte de petróleo é disperso em água. As quantidades de óleo dissolvidas e dispersas na água produzida (antes do tratamento) estão relacionadas com os seguintes fatores:

- A composição do óleo,
- pH, salinidade, sólidos totais dissolvidos, temperatura,
- Proporção de óleo/água,
- Tipo e quantidade de produtos químicos dos campos petrolíferos,
- Tipo e quantidade de compostos de diversas estabilidades (ceras, asfaltenos, sólidos finos).

FREITAS *et al.* (2009), utilizaram a cromatografia em fase gasosa na tentativa de identificar vários compostos orgânicos presentes nas emulsões de água/óleo. O método de extração proposto foi o método por micro-ondas e para a identificação dos compostos polares

das amostras de petróleo foi utilizada à técnica GC x GC/TOF-MS (do inglês “*gas chromatography/time-of-the flight mass analyzer*”), a técnica mostrou ser eficiente na separação total de diferentes classes de compostos, no qual foram identificados vários compostos polares presentes na água da emulsão A/O.

3.2.4. Descarte da água produzida

O descarte da água só pode ser feito dentro de determinadas especificações, regulamentadas pelo órgão de controle do meio ambiente (Resolução CONAMA Nº 393/2007) que limita a quantidade de poluentes (teor de óleo, graxa, H₂S, etc.) nos efluentes aquosos.

Para THOMAS, (2001) a água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem que ser feito com os devidos cuidados para não agredir o meio ambiente, em função:

- do seu volume, em média, para cada m³ de petróleo produzido são gerados três a quatro m³ de água. Há campos em que este número se eleva a sete ou mais. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados;
- da sua composição (presença de sais, óleo e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio, temperatura elevada).

O descarte deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia. Em vista disso a solução comumente adotada é:

- Campos marítimos (*offshore*): Lançá-lo ao mar após reduzir o teor de óleo aos níveis exigidos pela legislação. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 393/2007) determina, dentre outras coisas, que “os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou

indiretamente, nos corpos d'água desde que o teor de óleos minerais seja inferior a 29 mg L^{-1} com valor máximo diário de 42 mg L^{-1} .

- Campos terrestres: Reinjetá-la em poços para fins de recuperação secundária ou descarte, após o devido tratamento, de modo que esta não venha causar problemas no reservatório e nos equipamentos através de corrosão e/ou entupimento dos poços.
-

A Resolução do CONAMA Nº 393/2007 estabelece que as empresas operadoras de plataformas devam realizar o monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio e zinco;
- radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;
- compostos orgânicos: HPAs, BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) através de perfil cromatográfico;
- toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e
- parâmetros complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

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.

Na Figura 2 observa-se esquematicamente o tratamento e disposição da água produzida, após a separação do óleo da estação de Bom Sucesso/Carmópolis-SE. Nesta unidade, são encaminhados aproximadamente 33.000 m^3 por dia de água produzida para tratamento, a água é direcionada para os tanques de tratamento e em seguida é injetado peróxido de hidrogênio com o objetivo de oxidar o sulfeto de ferro, presente neste efluente. Posteriormente, a água tratada é direcionada aos filtros contendo leito filtrante a base de cascas de nozes com o objetivo de remover o óleo presente na água, que entra com uma

concentração de teor de óleos e graxas aproximada de 20 mg L^{-1} e depois que passa pelos filtros sai com uma concentração de aproximadamente 5 mg L^{-1} . Esta água tratada com concentração baixa de óleos e graxas é combinada com água limpa, para a reinjeção nos poços de petróleo.

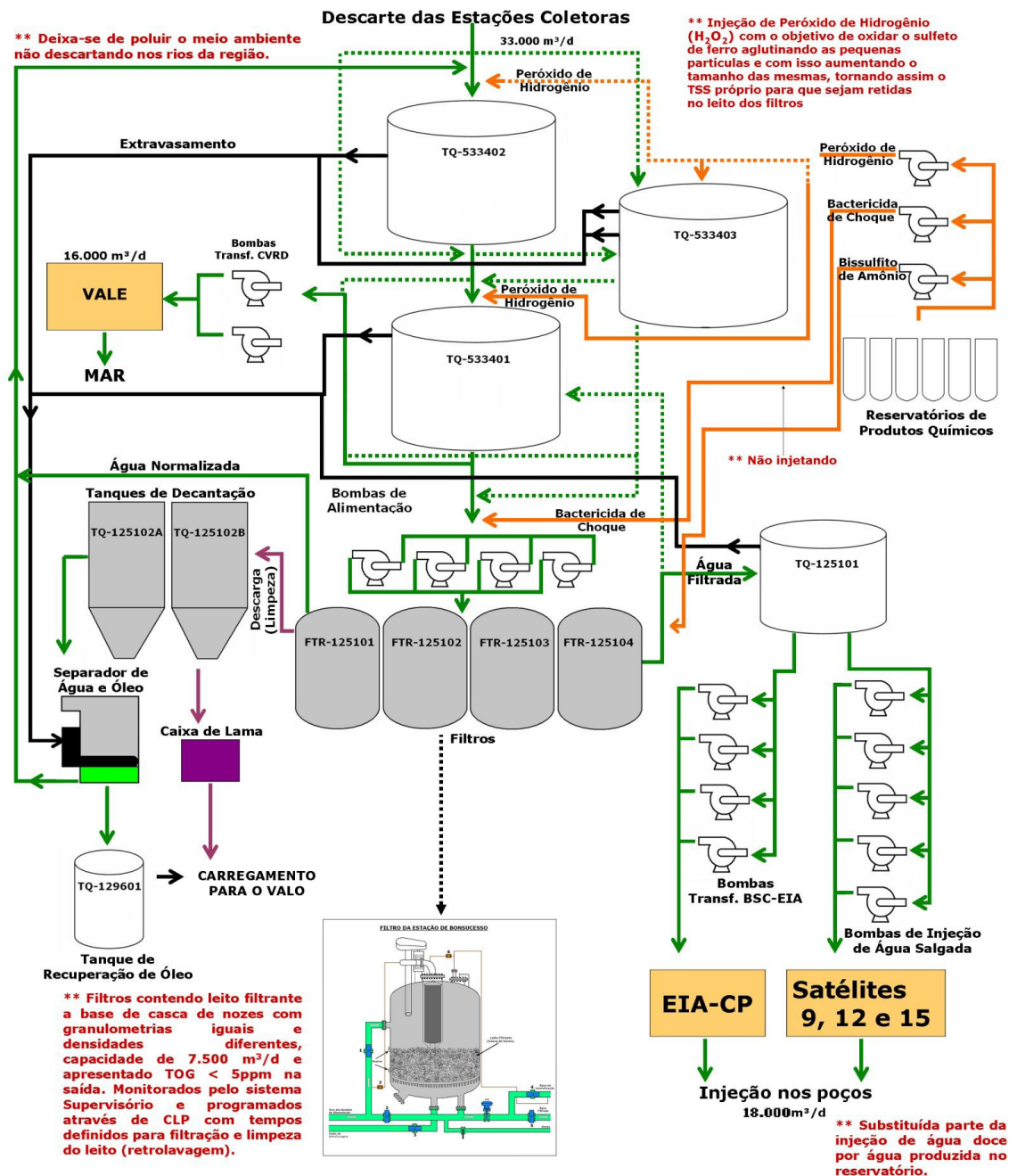


Figura 2. Tratamento e disposição da água produzida.

Fonte: PETROBRAS, 2010.

3.3. Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados são sistemas que se baseiam na geração *in situ* de agentes oxidantes altamente reativos e não seletivos, que envolve a geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), que têm a capacidade de reagir com praticamente todas as espécies orgânicas e inorgânicas. Os radicais livres formados atacam o composto orgânico levando a oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O , ou quando resulta em uma oxidação parcial, geralmente ocorre um aumento da biodegradabilidade dos poluentes e, neste caso, os compostos orgânicos residuais podem ser removidos por meio de técnicas biológicas (MORAVIA *et al.*, 2011).

Uma grande vantagem, no tratamento de efluentes orgânicos, dos POAs frente aos processos físico-químicos é a mineralização da carga poluente. Neste processo ocorre a degradação total dos orgânicos, enquanto que nos tratamentos físico-químicos eles são apenas removidos, ou seja, ocorre apenas transferência de massa e, por conseguinte, do problema.

Entre os POAs o reagente Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) e o reagente tipo Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) têm sido o estudo de numerosos trabalhos com o objetivo de analisar o mecanismo e a cinética da reação. Foi proposto por DE LAAT *et al.*, 2004 um modelo cinético para melhor compreender os efeitos do pH na formação do radical hidroxil por reação do H_2O_2 e o íon ferroso. Este modelo parte do princípio cinético da formação do radical hidroxil, por reação de H_2O_2 com o íon ferroso (Reação 1 na Figura 3) e a regeneração do íon ferroso a partir do Fe (III) (reações 2 e 3 na Figura 3). O trabalho revelou a eficiência do processo de oxidação $\text{Fe(III)} / \text{H}_2\text{O}_2$ que pode ser marcadamente diminuído pela presença dos íons sulfatos e cloretos. Estes efeitos podem ser atribuídos a uma diminuição da taxa de geração de radicais hidroxil devido à formação de complexos de cloro e sulfato-Fe (III) que diminui as taxas de geração de Fe (II) e a formação de radicais inorgânicos.

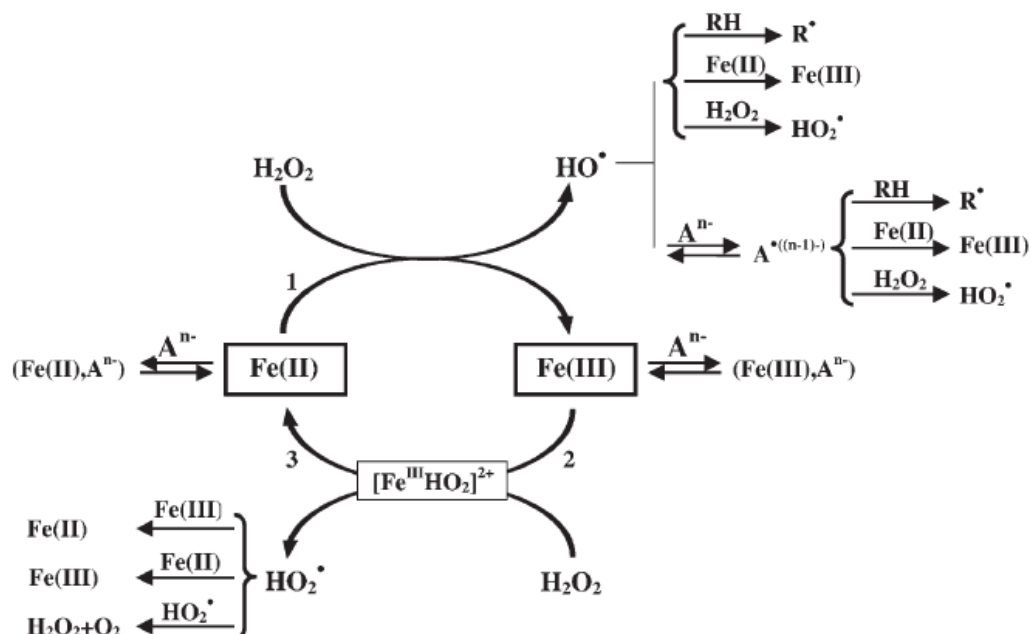


Figura 3. Esquema simplificado da reação de Fenton, pH ácido (Aⁿ⁻: ânion inorgânico, RH: composto orgânico DE LAAT *et al.*, 2004).

Tradicionalmente os POAs são classificados em processos homogêneos ou heterogêneos, nos processos homogêneos caracterizam-se por ocorrerem em uma única fase, sendo utilizados ozônio ou peróxido de hidrogênio como gerador de radicais hidroxilas na presença ou ausência de radiação luminosa. MOTA *et al.* (2008) sugerem uma classificação mais ampla onde os processos de oxidação são classificados quanto ao uso de radiação, esta classificação pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2. Tipos e classificação dos Processos Oxidativos Avançados.

Processos Homogêneos
Não-Irradiados
• Ozonização em meio alcalino (O_3/HO) • Ozonização com peróxido de hidrogênio (O_3/H_2O_2) • Fenton (Fe^{2+} ou Fe^{3+}/H_2O_2) • Oxidação Eletroquímica • Oxidação Úmida • Descarga eletro hidráulica – Ultrassom • Oxidação com água supercrítica
Irradiados
• Fotólise direta da água com luz UV no vácuo (UVV) • UV/ H_2O_2 • UV/O_3 • UV/O_3/H_2O_2 • Foto-Fenton (Fe^{2+} ou $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)
Processos Heterogêneos
• Oxidação úmida catalítica • Fotocatálise heterogênea ZnO/UV, SnO₂/UV, Ti O₂/UV, Ti O₂/H₂O₂/UV

Fonte: Adaptação de Mota *et al.*, 2008.

O radical hidroxila é geralmente formado em reações que resultam da combinação de oxidantes como ozônio e peróxido de hidrogênio com irradiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores, como íons metálicos ou semicondutores. Dependendo da estrutura do contaminante orgânico, podem ocorrer diferentes reações envolvendo o radical hidroxila, tais como abstração de átomo de hidrogênio, adição eletrofílica a substância contendo insaturações e anéis aromáticos, transferência eletrônica e reações radical-radical (NOGUEIRA, 2007).

Os radicais hidroxilas formados são capazes de oxidar compostos orgânicos por abstração de hidrogênio, gerando radicais orgânicos (Reação 1). Em seguida ocorre a adição de oxigênio molecular formando radicais peróxido (Reação 2).



Quando nos processos homogêneos é utilizado o Fe^{2+} como catalisador da reação, a mesma é denominada de “Reação de Fenton”, podendo a mesma ocorrer em presença de luz (foto-Fenton) (VERMILYEA & VOELKER, 2009).

Nos processos heterogêneos as reações ocorrem em fases distintas, sendo utilizados vários semicondutores. Os semicondutores caracterizam-se por possuírem banda de valência e banda de condução. O princípio baseia-se na promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução através de absorção de uma quantidade de energia suficiente para esse fim. A diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução chama-se “bandgap”. Uma representação esquemática da partícula do semicondutor é apresentada na Figura 4.

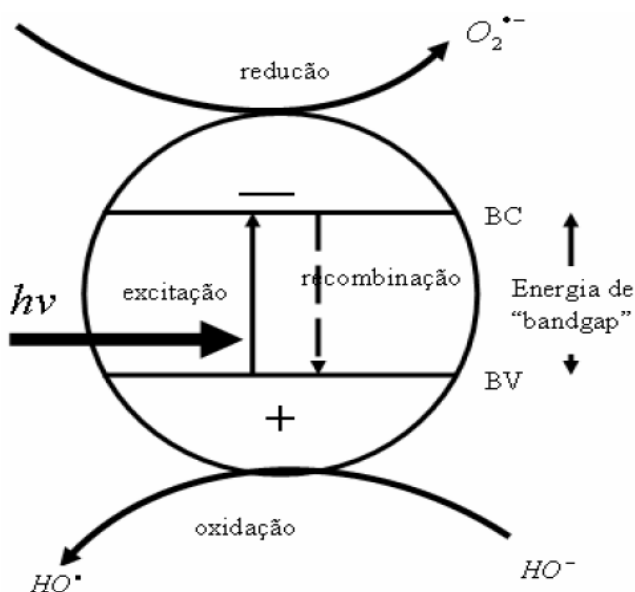


Figura 4. Esquema representativo da partícula de um semicondutor. BV-Banda de valência; BC- Banda de condução.

O processo é denominado de fotocatalise heterogênea (BESSA *et al.*, 2001), quando a energia é fornecida através de luz solar ou luz artificial, ou eletrocatalise heterogênea quando a energia é fornecida por processos puramente eletroquímicos. A partir do momento em que ocorre a excitação, é gerado no semicondutor um par de eletrôn-lacuna (e^-/h^+), tendo essa lacuna caráter fortemente oxidante. Podendo reagir com a água adsorvida na superfície do semicondutor produzindo radicais hidroxilas ou oxidando diretamente as moléculas orgânicas situadas nas vizinhanças até completa mineralização gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente.

3.3.1. Processo Fenton

Em 1876, o trabalho pioneiro de Fenton apontou a possível utilização de uma mistura de H_2O_2 e Fe^{2+} para destruir ácido tartárico. A extraordinária utilidade prática do reagente Fenton para a oxidação de compostos orgânicos foi assumida pela primeira vez em 1930, quando HABER e WEISS sugeriu um mecanismo de radical para a decomposição catalítica de H_2O_2 por sais de ferro. Por este motivo, a reação de Fenton é às vezes chamada de reação de Haber-Weiss. Desde então, estudos mecanísticos e valiosas discussões sobre a reação química de Fenton têm sido extensivamente relatados (BRILLAS *et al.*, 2009).

Um dos processos oxidativos avançados mais promissor consiste na reação entre Fe^{2+} e H_2O_2 conhecida como a reação de Fenton, reação, no qual consite na geração dos radicais hidroxil que possuem elevado potencial de oxiredução (2,3 V), que atacada indistintamente todas as especies presentes no meio reacional. A alta atividade do radical $\bullet OH$ resulta em reações rápidas, da ordem de 1×10^{10} e inespecificas com os distintos substratos, o que implica que a velocidade de reação normalmente é limitada pela velocidade de difusão (AGUIAR e FERRAZ, 2007).

As clássicas reações de Fenton consistem na reação entre o íon ferroso e o peróxido de hidrogênio, e estão apresentadas nas Reações 3 a 7.



3.3.2. Eletrólise

A eletrólise ocorre quando um potencial é aplicado por uma fonte externa de corrente provocando uma reação química não espontânea no meio aquoso (MAHAN e MYERS, 1995).

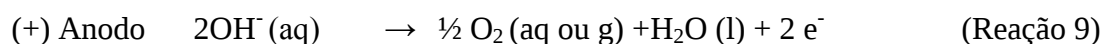
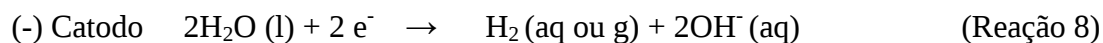
Muitos pesquisadores estão investigando estas transformações químicas não espontâneas, que ocorrem dentro dos reatores eletroquímicos, para promover o tratamento da água de produção através da redução de metais pesados e da oxidação dos compostos orgânicos.

Este processo de tratamento eletroquímico de efluentes tem se apresentado como uma tecnologia alternativa que possibilita aumentar a capacidade e a eficiência do tratamento físico-químico tradicional (SILVA e MAINIER, 2005 e SILVA *et al.*, 2005).

3.3.3. Eletroflotação

De acordo com CHEN (2004) 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, geradas 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, estas gotas são adsorvidas e transportadas para a superfície, onde ocorre a remoção do óleo. A eletroflotação tem um desempenho 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. O desenvolvimento de eletrodos estáveis e ativos para produção de oxigênio foi o impulso para adoção desta tecnologia.

A eletroflotação é um processo eletroquímico que gera microbolhas de oxigênio e de hidrogênio resultantes da eletrolise da água (SILVA *et al.*, 2005) como mostram as Reações 8 e 9. Estas microbolhas de dimensões extremamente reduzidas (0,01 mm), por diferença do seu peso específico em comparação com o peso específico do líquido a tratar, têm tendência de subir em direção à superfície da célula, levando consigo nesta fase, uma clarificação do líquido tratado.



O oxigênio gerado no ânodo resulta ser muito reativo e eficaz, favorecendo pela sua qualidade de oxidante a quebra de eventuais moléculas orgânicas resistentes. O hidrogênio

produzido no cátodo funciona como redutor das moléculas orgânicas (SILVA e MAINIER, 2005).

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

Na eletroflotação, os gases produzidos H_2 e O_2 são gerados a partir da eletrólise da água, e quando é uma solução com sal tem-se preferencialmente a produção do gás cloro. Nos reatores de eletroflotação são usadas baixas densidades de corrente elétrica (0,1 a 10 mA cm⁻²) e os potenciais de célula são inferiores a 10 V (HOSNY, 1995). Uma vantagem é que as bolhas de gás geradas são essencialmente muito pequenas. No entanto, o consumo de energia pode ser elevado se o processo não estiver bem desenvolvido e otimizado. Outra vantagem é a facilidade de ajustar o fluxo de bolhas de gás, pela variação da densidade de corrente entre os eletrodos. Existe uma boa distribuição das bolhas, porque as bolhas são produzidas por toda a área do eletrodo (KOREN e SYVERSEN, 1995).

Nos processos de flotação, ar ou gás é borbulhado através de um líquido contendo partículas que flutuam ou são emulsionados em água. O processo consiste em quatro passos básicos. (1) Geração de bolhas de gás, (2) o contato entre bolha de gás e queda do petróleo, (3) adsorção das bolhas de gás na superfície da partícula, e (4) as bolhas de gás e petróleo subindo para a superfície. Na superfície uma camada de espuma vai sendo criada. Esta espuma é constituída por bolhas de gás e partículas flotatadas. A taxa de flutuação depende de vários parâmetros, tais como a tensão superficial entre as partículas da água, e as bolhas de gás. O diâmetro da bolha de gás, o tamanho das partículas; tempo de residência da água na célula eletrolítica e o tanque de flotação; da partícula e bolha de gás, da temperatura, pH, e a distribuição do tamanho da partícula.

Experimentos conduzidos por MOSTEFA e TIR (2004) utilizando o processo de flotação combinado com o processo de eletroflotação, mostraram que a porcentagem de óleo removido foi de 99% para a concentração da emulsão com 4% (em peso). Foi realizado um delineamento experimental a fim de estimar os efeitos das condições de operação sobre o desempenho do acoplamento da flotação com eletroflotação medindo a demanda química de oxigênio, turbidez, e condutividade. Foi necessário a adição de agentes floclulantes para permitir a aglomeração das gotículas de óleo e a formação de flocos.

HOSNY (1996) realizou experimentos para a separação de óleo a partir de emulsão óleo-água pela técnica de eletroflotação. Foram utilizados como ânodos placas de chumbo e como cátodos placas de aço inoxidável para a separação do óleo finamente disperso em uma célula de eletroflotação, examinaram o efeito dos parâmetros de operação com o desempenho da célula em batelada. Os parâmetros investigados foram a corrente elétrica, concentração do óleo, tempo de flotação e concentração do agente floculante. A separação do óleo atingiu 65% em remoção; 75% na presença de NaCl e 92 % com a presença de NaCl e agente floculante. De acordo com as condições experimentais o consumo de energia elétrica variou de 0,5 - 10,6 kWh/m³.

NAHUI *et al.*, 2008 utilizaram a eletroflotação no tratamento de emulsões O/A. Uma característica importante neste tipo de aeração é a possibilidade da realização simultânea de flotação e de coagulação com baixa produção de lamas. Foram estudadas neste trabalho a densidade de corrente e concentrações de petróleo, floculante e eletrólitos (NaCl) em conformidade com o planejamento experimental do tipo fatorial com completo 2⁴ com dois pontos centrais. Nos melhores resultados obteve-se remoção de 99,81% do óleo presente na emulsão inicialmente a partir de uma concentração de 1050 ppm.

IBRAHIM, *et al.* (2001) estudaram a remoção do óleo a partir de emulsões óleo-água de diferentes produtos brutos de óleos egípcios por processos contínuos e descontínuos. As condições ótimas obtidas foram as seguintes: densidade de corrente de 5 a 20 mA/ cm², pH 6, temperatura a partir de 30 para 40° C. De acordo com os dados obtidos a partir de ensaios contínuos, para separação quase completa de óleo, o consumo mínimo de energia foi de 0,08 kWh/m³ de emulsão de 200mg/L obtendo uma porcentagem de remoção do óleo de 95%.

Existem três tratamentos básicos para as emulsões de óleo- água, tratamento primário, secundário e terciário.

No tratamento primário há a separação do óleo livre, disperso, frações emulsificadas e solúvel, a técnica relacionada a esta etapa é utilizada a sedimentação flotação e centrifugação. No tratamento secundário a quebra da emulsão de água e óleo para remover o óleo disperso, as técnicas utilizadas nesta etapa, são os tratamentos químicos, filtros, entre outros. No tratamento terciário é removido da solução finamente dispersa o óleo solúvel. Utilizando ultrafiltração, tratamento biológico, adsorção de carbono, entre outras técnicas.

Muitas técnicas incluem uma variedade de filtros, dosagem química, osmose reversa, separação por gravidade, ultrafiltração, microfiltração, processo biológico, flotação, coagulação química, eletrocoagulação, eletroflotação, para a separação de emulsões óleo-água. As vantagens e desvantagens destes processos estão resumidas na Tabela 3.

Tabela 3. Resumo dos processos de remoção de óleo.

Processos	Vantagens	Desvantagens
Separador por gravidade • API • Separador de chapa com papelão ondulado	Operação econômica e simples.	Eficiência limitada Suscetível às condições quentes
Flotação por ar • Flotação por ar dissolvido. • Flotação por ar induzido.	Podem ser utilizadas altas cargas de sólidos	Problema de disposição do lodo quando é usado coagulante. Requer produtos químicos
Filtração	Lida com alto teor de sólidos	Requer lavagem
Coagulação química, flotação e sedimentação.	Altas concentrações de sólidos em suspensão e também gotículas de óleo	Produção excessiva de lodo químico.
Processo de membrana (ultrafiltração)	Remoção de óleo solúvel	Baixas taxas de fluxo, membranas incrustantes e vida da membrana reduzida.
Tratamento biológico	Remove óleos solúveis, boa tolerância para óleos e graxas.	Requer pré-tratamento.
Adsorção carbono	Alta eficiência na remoção de óleos solúveis e livre.	Requisito de regeneração, tratamento caro.
Eletrocoagulação	Remove óleos solúveis, DBO e DQO, de alta eficiência, baixo custo.	Substituição de eletrodo de alumínio e ferro.
Eletroflotação	Remove óleos solúveis, alta eficiência, baixo custo, sem problema de descarte de lodo secundário.	Substituição de eletrodo de alumínio e ferro.

Fonte: BANDE, *et al.*, 2008.

3.4. Modelo de reciclo para o reator PFER e CSTR.

Para o desenvolvimento desta dissertação foi aplicado um balanço de massa no sistema experimental constituído de dois reatores, um CSTR (do inglês “*continuous stirred-tank reactor*”) e PFER (do inglês “*plug flow electrochemistry reactor*”). No balanço de massa foram levados em consideração as seguintes suposições:

- O PFER possui um escoamento pistão ideal;
- O reservatório do eletrólito é perfeitamente agitado (CSTR);
- O transporte das espécies ativas, íons reativos no reator é determinado pela equação de difusão-convecção. Esta aproximação é satisfatória quando a migração iônica elétrica é desprezível, isto é, quando o eletrólito suporte está em quantidade suficiente;
- O coeficiente de transferência de matéria é constante no reator;
- A temperatura e as propriedades físicas do eletrólito são constantes no tempo e no espaço.

O modelo de recirculação é definido pelo esquema da Figura 5:

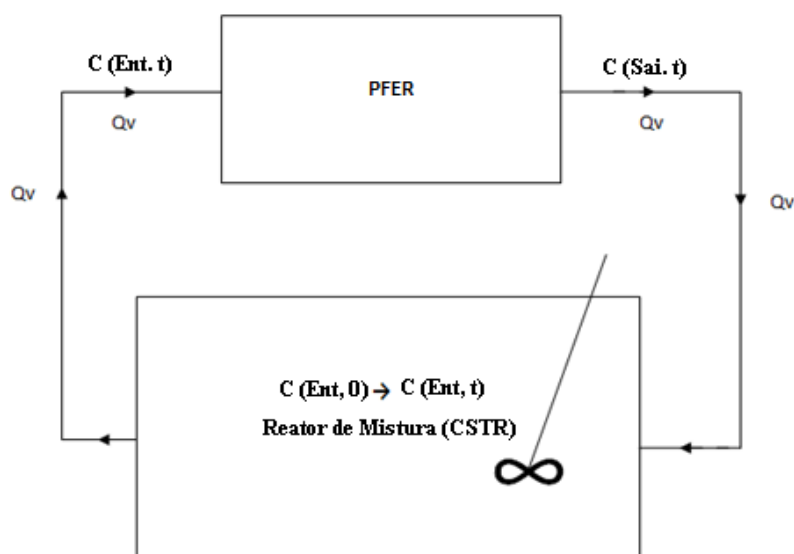


Figura 5. Esquema de recirculação do efluente no reator eletroquímico.

Adaptado de WALSH, 1993.

O balanço de massa no tanque de mistura, (CSTR):

$$V_T \frac{dC_{(ent.)}}{dt} = Q_U C_{(sai.)} - Q_U C_{(ent.)} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

Q_U = Vazão volumétrica ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)

$C_{(ent.)}$ = Concentração de entrada (mg L^{-1})

$C_{(sai.)}$ = Concentração de saída (mg L^{-1})

t = Tempo de processamento (h)

V_T = Volume do tanque de mistura (m^3)

Para o reator PFER, no estado estacionário, o balanço de massa é:

$$Q_U C_{(ent.)} - Q_U C_{(sai.)} = \frac{I}{nF} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

I = intensidade de corrente, A

n = número de elétrons que participa da reação

F = constante de Faraday, $96.485 \text{ C.mol}^{-1}$

O balanço de massa em um reator PFER com uma só passagem é definido pela Equação 3.

$$C_{(sai.)} = C_{(ent.)} \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_U}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

A = área do eletrodo, m^2

K_m = coeficiente médio de transferência de massa, $m \, h^{-1}$.

Substituindo a Equação 3 na Equação 1, temos:

$$\frac{dC_{(ent.)}}{dt} = -\frac{Q_v C_{(ent.)}}{V_T} \left[1 - \exp\left(-\frac{K_m A}{Q_v}\right) \right] \quad (\text{Equação 4})$$

Esta equação pode ser reescrita substituindo o tempo médio de residência no tanque:

$$\tau_t = \frac{V_r}{Q_U} \quad (\text{Equação 5})$$

Resultando em:

$$C_{(ent,t)} = C_{(ent,0)} \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} X_A^{PFER}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

$C_{(ent, 0)}$ e $C_{(ent, t)}$ = concentrações de entrada do reator inicialmente e para um tempo t ;

X_A^{PFER} é a taxa de conversão de uma simples passagem

$$X_A^{\text{PFER}} = 1 - \exp\left(\frac{-K_m A}{Q_v}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

A taxa de conversão total no reservatório em circuito fechado com um reator PFER é definido por:

$$X_{A,\tau}^{\text{PFER}} = 1 - \left(\frac{C_{ent,t}}{C_{ent,0}}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

$$X_{A,\tau}^{\text{PFER}} = 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_T} X_A^{\text{PFER}}\right) \quad (\text{Equação 9})$$

A equação simplificada mostra que a taxa de conversão depende somente do tempo adimensional $\frac{t}{\tau_T}$ e da conversão obtida por uma única passagem do reator. A razão $\frac{t}{\tau_T}$ é efetivamente o número de reciclo que o efluente passa no reator de mistura.

3.5. Fluxo das bolhas geradas no processo eletroquímico

Nos processos eletroquímicos que envolvem a produção de gás pode se ter um baixo rendimento energético devido à influência das bolhas formadas sobre a geometria do eletrodo. Estas bolhas que aderem à superfície do eletrodo aumentam a sua área de cobertura podendo afetar o coeficiente médio de transferência de massa e, portanto, o potencial da célula e do processo de produção. Os efeitos estudado por ALBUQUERQUE *et al.* (2009) da velocidade de percolação e a geometria do cátodo (placa perfurada e malha de metal), utilizando um

reator em escala laboratorial para a produção de cloro-soda através do processo eletrolítico de diafragma. O reator consistia em dois compartimentos de acrílico com 1,45 e 0,316 L para o ânodo e cátodo, respectivamente, separados por um diafragma revestido de amianto. Foi observado que o coeficiente de transferência de massa durante a produção de hidrogênio nos processos eletroquímicos é dependente da geometria do eletrodo. A geometria da placa perfurada com amianto depositado mostrou uma ligeira vantagem, em comparação com a geometria da malha de metal, devido ao desprendimento de bolhas da superfície ativa do eletrodo.

Em geral, é necessário considerar três mecanismos básicos para a transferência de massa em sistemas eletroquímicos: migração, convecção e difusão.

A migração é o movimento de espécies carregadas através do eletrólito devido a um gradiente de potencial, a corrente de elétrons através do circuito externo deve ser equilibrada pela passagem de íons através da solução entre os eletrodos (cations para o cátodo e anions para o ânodo). Como resultado, se a eletrólise é efetuada com um grande excesso de um eletrólito inerte na solução, esta transporta a maior parte da carga, e pouco das espécies eletroativas O_x (espécie oxidada) são transportadas pela migração, isto é, o número de transporte O_x é baixo (BOCKRIS E REDDY, 1977).

Convecção é o movimento de uma espécie devido a forças dinâmicas de fluidos. Na prática, estas forças podem ser induzidas por meio de agitação da solução do eletrólito ou fluido através da célula eletroquímica. Por vezes, o eletrodo pode ser movido (por exemplo, girando eletrodos de disco). Quando essas formas de convecção forçada estão presentes, eles são normalmente o modo predominante de transporte de massa. Por outro lado, a convecção natural pode surgir a partir de pequenas diferenças na temperatura, densidade ou de gases causadas pela alteração química da superfície do eletrodo (PLETCHER e WALSH, 1993).

A difusão é o movimento de uma espécie devido à existência de um gradiente de concentração da espécie eletroativa e isso ocorre sempre que há uma troca de carga elétrica em uma superfície. Uma reação que ocorre na interface eletrodo/solução (Reação 10 - geralmente rápida) converte o reagente em produto, por exemplo.



Onde:

O_x e R_{ed} são as espécies oxidada e reduzida respectivamente, portanto, próximo à superfície do eletrodo há uma região (até 0,01 milímetros de espessura) na qual a concentração de O_x é inferior à concentração no seio da solução, enquanto ocorre o contrário no caso da espécie R_{ed} e, por conseguinte, O_x irá difundir para a interface eletrodo/solução e a espécie R_{ed} para longe do eletrodo.

Estudos fundamentais de transporte de massa em células eletrolíticas industriais são dependentes da fluidodinâmica ou pelas forças de inércia e forças viscosas. Esta razão é dada pelo número Reynolds Re , calculado a partir da Equação 10:

$$Re = \frac{\rho L v}{\mu} = \frac{L v}{\nu} \quad (\text{Equação 10})$$

Onde ρ é a massa específica da solução, (kg.m^{-3}), μ viscosidade dinâmica, ($\text{kg s}^{-1}\text{m}^{-1}$), ν viscosidade cinemática, ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), v velocidade médio de fluxo, (m.s^{-1}) e L comprimento característico, (m). No maior número de Reynolds, o amortecimento viscoso não é mais predominante e há aumento de turbulência, por outro lado, qualquer obstáculo para o fluxo de fluido, ou rugosidade na célula eletrolítica pode causar o início da turbulência ou micro-turbulência no menor número de Reynolds. Num caso particular de célula eletrolítica com a produção de gás, o número de Reynolds pode ser obtida pela Equação 11:

$$Re^* = \frac{V_g \cdot d}{A \cdot \nu} \quad (\text{Equação 11})$$

Onde d é o diâmetro de descolamento da bolha (m), A área do eletrodo (m^2) e V_g é a taxa de fluxo volumétrico das bolhas de gás (m.s^{-1}), definida como;

$$V_g = \frac{RTj}{nFP} \quad (\text{Equação 12})$$

Onde R é a constante dos gases ($8,2057 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T temperatura absoluta (K), j é a densidade de corrente da eletrolise (A. m^{-2}), n número estequiométrico de elétrons, F a constante de Faraday ($96.485 \text{ C. mol}^{-1}$) e P a pressão (atm).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparo da Água produzida sintética

Foi utilizada água produzida sintética 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.

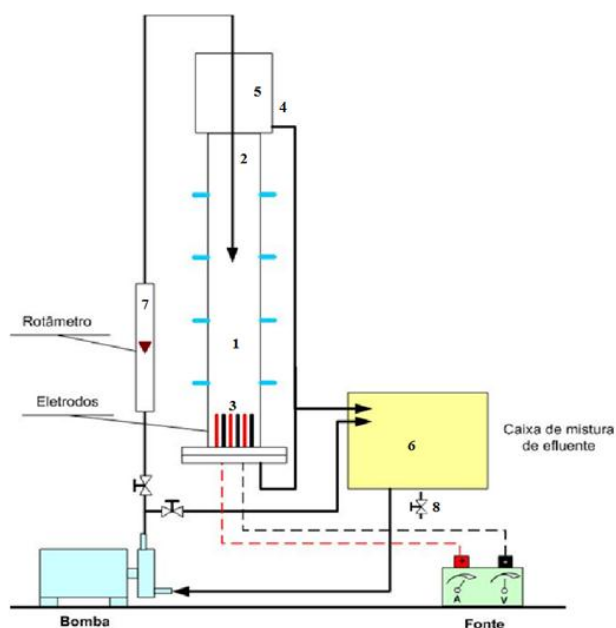
Para o preparo da água produzida sintética foi utilizado petróleo, advindo da Petrobrás S.A. e cloreto de sódio, NaCl, comercial Salmac/SALINOR-RN. A concentração de NaCl na água produzida real varia muito com a bacia petrolífera a qual está sendo gerada. No caso da bacia Sergipe/Alagoas, a concentração de NaCl varia em torno de 60.000 a 180.000 mg L⁻¹ na estação de tratamento de Bom Sucesso em Carmópolis/SE, pois recebe água produzida de vários campos de petróleo, consequentemente de rochas com salinidades diversas. Foi decidido trabalhar com uma concentração intermediária de 100.000 mg L⁻¹ por ser uma aproximação da média mensal encontrada em Carmópolis. O Teor de Óleo e Graxa - TOG (mg L⁻¹) também varia muito em função do tempo. Normalmente, após a separação gravitacional, o TOG na água produzida está em torno de 200 a 800 mg L⁻¹, foi decidido então trabalhar com um TOG na ordem de grandeza de 400 mg L⁻¹.

O sistema comporta um volume mínimo de trabalho de 20 litros. A emulsão O/A foi preparada sobre agitação de 8000 rotações por minuto (rpm) no período de 60 minutos utilizando um agitador T-50 basic Ultra Turrax [IKA[®] Werke], para produzir uma emulsão estável e com gotículas microscópicas do óleo.

Para o processo de eletroflotação combinado com o reagente Fenton foi corrigido o pH da emulsão para 3,0 usando uma solução de 0,1 N de HCl, na preparação da emulsão. O peróxido de hidrogênio e sulfato de ferro foi adicionado ao sistema de forma contínua, onde foram alimentados por uma bomba *Aquarium pump minjiang* bomba submersa NS 160.

4.2. Sistema Experimental

O sistema experimental utilizado neste trabalho foi composto por um reator de mistura contínuo (CSTR) e um reator eletroquímico tubular (PFER) com fluxo contínuo e reciclo fechado, a Figura 6 (A) apresenta o sistema.



A)



B)

Figura 6. (A) Gráfico do sistema experimental para o processo de eletroflotação, reator PFER (1), alimentação do reator (2), colmeia dos eletrodos (3), saída do reator (4), caixa de separação do óleo (5), reator CSTR (6), rotâmetro (7), ponto de coleta (8). B) Fotografia do reator eletroquímico em fluxo contínuo utilizado no processo de eletroflotação.

O sistema experimental é composto por um reator PFER (1) que possui altura total de 1,28 m, a alimentação está situada no topo do reator (2) 40 cm acima da “colmeia” dos eletrodos (3), a saída (4) deste reator fica na base da caixa de separação (5) no topo do mesmo. O PFER possui diâmetro interno de 0,10 m e capacidade volumétrica de 15 L, cuja estrutura foi construída em acrílico. O CSTR (6) possui capacidade de 20 L. A vazão volumétrica foi controlada por um medidor de vazão (CONAUT, modelo 440) (7), o modo

operacional foi o potenciostático controlado por um potenciostato/galvanostato VMP-3 Bio-Logic, na base do reator eletroquímico estão situados os eletrodos tridimensionais (3), como ânodo foi utilizado ânodo dimensionalmente estável expandido ($\text{Ti/Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ DSA[®] De Nora) e como cátodo uma placa perfurada de aço inoxidável 316 (Figura 7). A coleta das amostras foi realizada na base do CSTR (8).

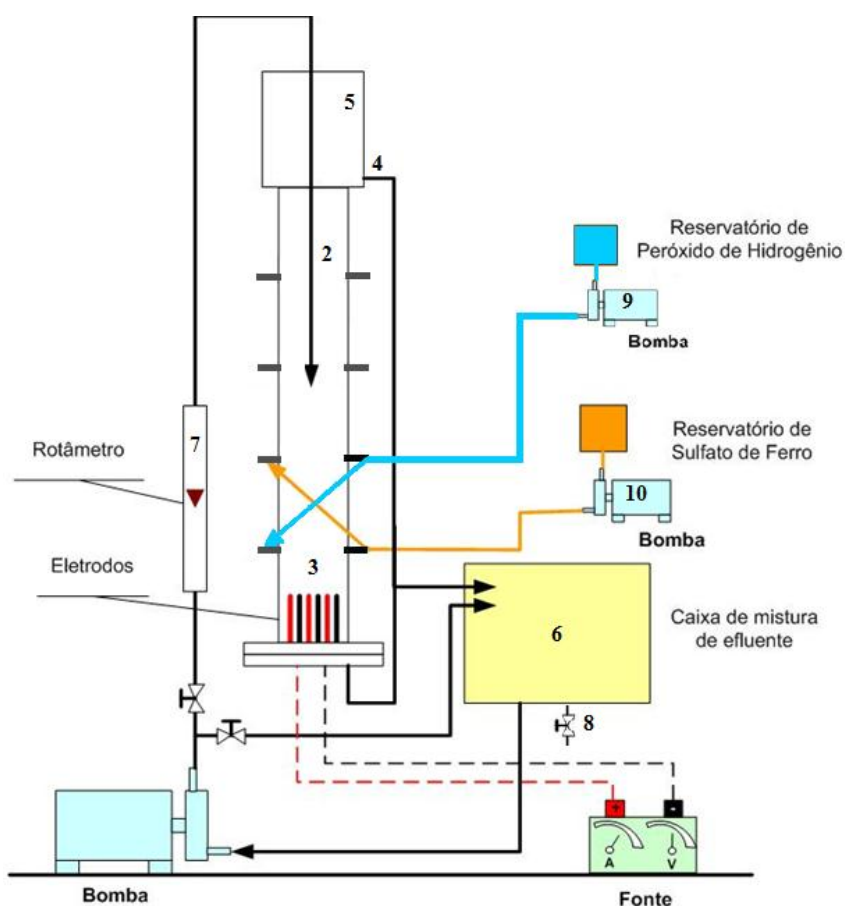


Figura 7. Gráfico do sistema experimental para o processo de eletroflotação/Fenton, reator PFER (1), alimentação do reator (2), colmeia dos eletrodos (3), saída do reator (4), caixa de separação do óleo (5), reator CSTR (6), rotâmetro (7), ponto de coleta (8), Ponto (9) e (10) Bomba *Aquarium pump minjiang* bomba submersa NS 160, responsável pelo fornecimento de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato de ferro (Fe_2SO_4).

O sistema experimental utilizado para o processo combinado eletroflotação/Fenton foi o mesmo utilizado para o processo da eletroflotação. Foi adicionado ao sistema um volume de 400 mL de peróxido de hidrogênio e 400 mL de sulfato de ferro de forma contínua em fluxo cruzado, durante 60 minutos de experimento, a alimentação foi efetuada utilizando bombas

submersas NS 160 da marca Aquarium pump minjiang. A alimentação era realizada conforme apresentado na Figura 7. O sistema de trabalho foi de modo contínuo, onde o efluente fica circulando em circuito fechado. O reator PFER (1), alimentação do reator (2), colmeia dos eletrodos (3), saída do reator (4), caixa de separação do óleo (5), reator CSTR (6), rotâmetro (7), ponto de coleta (8), Ponto (9) e (10) Bomba aquarium pump minjiang bomba submersa NS 160, responsável pelo fornecimento de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e sulfato de ferro (Fe_2SO_4).

4.3. Determinação da área efetiva do ânodo de DSA® e do cátodo de aço inox 316

A área dos eletrodos foi mantida constante ($123,5 \text{ cm}^2/\text{placa}$) 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. A área total do ânodo, constituído de 7 placas, foi de $864,5 \text{ cm}^2$; o cátodo, com 6 placas, totaliza uma área de $741,0 \text{ cm}^2$. Para o cálculo da área ativa dos eletrodos foi utilizado o programa Image Tool versão 3.00. A área ativa por placa do eletrodo DSA® foi de $265,47 \text{ cm}^2$ enquanto que a área ativa por placa do aço inoxidável foi de $274,27 \text{ cm}^2$. Os cálculos encontram-se no Anexo I.

Na Figura 8 se encontram as fotografias dos eletrodos utilizados no reator eletroquímico, em a) o cátodo de aço inoxidável e em b) o DSA® da De Nora com composição $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$.

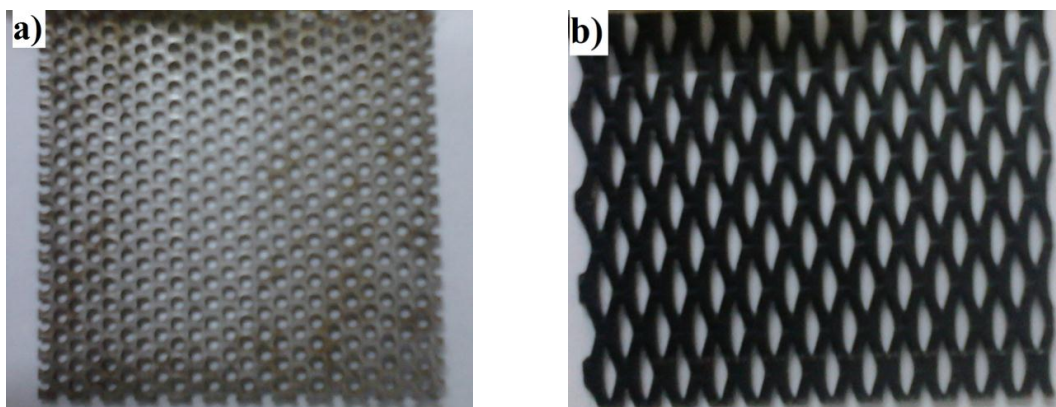


Figura 8. Fotografias do: a) Cátodo de aço inoxidável 316 e b) DSA® De Nora $Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O_2$.

4.4. Eletroflotação

Para realizar o estudo da eficiência de remoção do TOG na água produzida sintética pelo processo contínuo de eletroflotação foi realizado um planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos no ponto central. A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros em estudo e a Tabela 5 descreve as condições operacionais para cada experimento estabelecido pelo planejamento de experimentos. Com base nos dados obtidos com os experimentos do ponto central, as equações foram geradas para estabelecer a correlação entre as variáveis independentes (diferença de potencial e vazão volumétrica) e a variável dependente (a porcentagem de remoção do óleo). As equações foram validadas pelos seguintes testes estatísticos: A Análise de variância (ANOVA) foi utilizada para determinar o significado de cada termo da equação ajustada e para estimar o bom ajuste em cada caso. O valor de F calculado foi comparado com o valor de F teórico. A metodologia de superfície de resposta (RSM) foi utilizada para analisar o projeto experimental. A variável resposta foi preparada por um modelo de primeira ordem para correlacionar a resposta às respectivas variáveis independentes. A forma geral da equação de primeiro grau é:

$$Y_i = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

Y_i é a resposta prevista,

X_i e X_j são as variáveis de entrada que afetam a variável Y

β_0 é o termo independente das variáveis,

β_i é o coeficiente linear i ésimo;

β_{ij} e o ij ésimo é o coeficiente de interação. Os coeficientes são calculados usando o Software STATISTIC (versão 7.0).

Tabela 4. Valores dos parâmetros independentes utilizados para realizar os experimentos no processo eletroquímico de eletroflotação.

Variáveis	-1	0	+1
Vazão volumétrica (L.h ⁻¹)	100	150	200
ddp (V)	4	4,5	5

A matriz do planejamento fatorial foi realizada de acordo com a Tabela 5:

Tabela 5. Matriz do planejamento fatorial 2² com 3 experimentos para o ponto central.

Vazão volumétrica (L h ⁻¹)	ddp (V)
200	5
200	4
100	5
100	4
150	4,5
150	4,5
150	4,5

4.5. Processo Combinado

No estudo do processo de eletroflotação/Fenton, foram avaliadas três variáveis independentes: a diferença de potencial (ddp) aplicada aos eletrodos através do Potenciostato VMP3, em 3 ordens de grandeza: 4,0; 4,5 e 5,0 V, a vazão volumétrica controlada por um medidor de vazão volumétrica (CONAUT, modelo 440), variando as vazões volumétricas na ordem de: 100; 150; 200 L.h⁻¹ e a razão [H₂O₂]:[Fe²⁺] variando as proporções molares para cada experimento de acordo com o planejamento fatorial. A Tabela 6 apresenta os valores dos

parâmetros em estudo e a Tabela 7 descreve as condições operacionais para cada experimento estabelecido pelo planejamento de experimentos. Foram escolhidas três proporções 2:1; 4:1 e 6:1. Os volumes adicionados dos reagentes Fenton foram de 500 mL, tanto para a solução de peróxido de hidrogênio como para a solução de sulfato de Ferro. O modo operacional foi potenciostático e trabalhou-se em reciclo fechado com fluxo contínuo.

Tabela 6. Valores das variáveis independentes utilizados para realização dos experimentos para o processo combinado Eletroflotação / Fenton.

Variáveis	-1	0	+1
Vazão volumétrica (L.h ⁻¹)	100	150	200
ddp (V)	4	4,5	5
Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	2:1	4:1	6:1

Tabela 7. Planejamento fatorial 2³ com 4 experimentos no ponto central para o processo combinado eletroflotação/ Fenton.

ddp (V)	Vazão volumétrica (L h ⁻¹)	Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]
4	100	2:1
5	100	2:1
4	200	2:1
5	200	2:1
4	100	6:1
5	100	6:1
4	200	6:1
5	200	6:1
4,5	150	4:1
4,5	150	4:1
4,5	150	4:1
4,5	150	4:1

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) referente ao experimento que seria posteriormente realizado, com o objetivo de evitar a adesão do óleo na superfície dos eletrodos. À medida que o reator era alimentado com água produzida sintética este volume era retirado pela base do reator PFER.

Foram coletados 30 mL de amostra em intervalos de tempo predeterminado em 3, 6, 10, 15, 20, 30, 45, 60 minutos, e acondicionados em recipientes de vidro de 60 mL.

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.

4.6.2. Determinação do teor de óleos e graxas (TOG)

O teor de óleos e graxas foi analisado no 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*.

A análise do TOG de cada amostra foi realizada através da extração do óleo na amostra utilizando o solvente S-316 (HORIBA). A proporção da amostra com o solvente foi de 1:1 (ou seja, para cada 10 ml de solução, foram necessários 10 ml de solvente S-316).

Posteriormente, foi feita a introdução da amostra (solvente com solução), dentro de um balão de separação, depois foi agitada por alguns minutos, em seguida foi deixada em repouso por um período aproximado de 20 minutos para ocorrer o processo de separação. Logo após a separação foi efetuada a análise da amostra (solvente com óleo), onde passa uma luz infravermelha que mede a quantidade em ppm de óleos e graxas (TOG).

4.6.3. Determinação do Peróxido Residual

A análise foi efetuada pelo método iodométrico de Kolthoff (*Standard Methods for the examination of water & wastewater*).

Capítulo 5

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão mostrados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos, avaliando-se a melhor condição no processo de remoção do teor de óleos e graxas.

5.1. Caracterização do óleo de trabalho

O petróleo utilizado no preparo da água produzida sintética foi obtido de uma estação petrolífera da Petrobras S.A.. O óleo tem as características apresentadas na Tabela 8, o BSW (do inglês “*basic sediments and water*”) é um indicador das características da vida produtiva de um reservatório, que é a fração de água produzida. Quando essa fração chega aos 90% de água, a unidade BSW perde precisão. Passa-se a usar a chamada RAO (razão água-óleo), que é a produção de água é dividida pela produção de óleo.

Tabela 8. Características do petróleo.

Parâmetro	Valor
BSW (% vol)	0,24%
Grau API	25,5
Densidade 20/4 (g.cm ⁻³)	0,8975
Salinidade NaCl (mg. L ⁻¹)	3,15
Viscosidade a 0 °C (cP)	73,06
Ponto de Fluidez (°C)	-24,0

Fonte: PETROBRAS, 2010.

Segundo a ANP - Agência Nacional do Petróleo, hidrocarbonetos com grau API (do inglês “*American Petroleum Institute*”) maior que 30° são considerados leves; entre 22° e 30° são médios, abaixo de 22° são pesados. Quanto maior o grau API, maior o valor de mercado, quanto mais pesado, mais viscoso o óleo. Esta viscosidade pode variar de 0,5 centipoise nos condensados, a mais de 100.000 centipoise, nos muito pesados.

Pelas características apresentadas na Tabela 8, podemos afirmar que o óleo de trabalho é um hidrocarboneto com grau API médio, pois se encontra entre os valores de 22° e 30°.

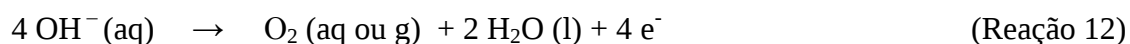
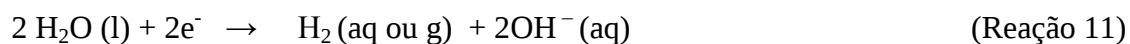
5.2. Estudo do processo de eletroflotação

5.2.1. Efeito da densidade de corrente

A densidade de corrente está diretamente relacionada à geração de microbolhas (cloro, oxigênio e hidrogênio) que irão flotar as micro gotas de óleo emulsionado na água produzida, como também possivelmente degradar as substâncias dissolvidas através do gás cloro gerado eletroquimicamente nas placas eletródicas, caso o gás estivesse dissolvido na água. Como a solubilidade é uma função da salinidade e quanto maior a salinidade, neste trabalho a concentração de sal foi de 100.000 mg L⁻¹, menor é a solubilidade do gás na água. Provavelmente não há oxidação das substâncias dissolvidas pelo gás cloro.

Portanto, um parâmetro importante a ser levado em consideração é a taxa de fluxo volumétrico das bolhas de gás (m s⁻¹) gerada através da densidade de corrente aplicada aos eletrodos, determinada através da Equação 12 seguindo o planejamento de experimento conforme Tabela 3. Os valores resultantes dos cálculos nos informa a ordem de grandeza dos fluxos volumétricos gasosos gerados eletroquimicamente.

As reações principais que ocorrem no processo são as seguintes:



A Tabela 9 apresenta o valor da taxa de fluxo volumétrico das bolhas de gás gerado para cada experimento, como também a taxa de remoção do TOG.

Tabela 9. Taxa de Fluxo volumétrico de Gás e remoção de TOG para cada experimento.

Vazão volumétrica (L h ⁻¹)	Energia Consumida (Kwh m ⁻³)	Intensidade de corrente (I)	Diferença de potencial (V)	i (Am ⁻²) ânodo	i (Am ⁻²) cátodo	(Ânodo e Cátodo)	% Remoção (TOG)
						Taxa de Fluxo volumétrico de gás Cl ₂ e H ₂ (m ³ m ⁻² h ⁻¹)	
200	0,303	12,1	5	65,114	81,557	0,01755	93,62
200	0,082	4,1	4	22,063	27,635	0,00594	75,08
100	0,420	8,4	5	45,203	56,618	0,01218	97,01
100	0,176	4,4	4	23,678	29,657	0,00639	91,85
150	0,123	4,1	4,5	22,063	27,635	0,00594	82,78
150	0,111	3,7	4,5	19,911	24,939	0,00537	89,65

Pode-se observar que a taxa de fluxo volumétrica do gás total (somando as duas colunas, anódica e catódica) está diretamente relacionada com a remoção do TOG, como descrito anteriormente. Porém, temos que levar em consideração as mesmas condições hidrodinâmicas, ou seja, mesmas vazões volumétricas de alimentação do efluente. Observando os 02 primeiros experimentos para a condição de vazão volumétrica constante de 200 L h⁻¹, verifica-se que há uma remoção maior do TOG (93%) para a condição de maior

taxa de fluxo de gás segundo a Tabela 9. Este mesmo comportamento foi reproduzido quando a vazão volumétrica de alimentação constante de 100 L h⁻¹ foi estabelecido, experimentos 3 e 4, houve um % de remoção de 97 e 91 %, respectivamente.

Um outro fator importante na remoção do óleo no processo de eletroflotação é o tamanho das bolhas geradas pelo processo, segundo YONN, 2000 a probabilidade de colisão entre estas partículas é função da turbulência do sistema, o tamanho da partícula e diâmetro das bolhas, ou seja, quanto menos turbulência o sistema apresentar e menor tamanho de bolhas forem geradas, o processo de eficiência de remoção do óleo será maior. Para que esta etapa se realize é necessário atender aos requisitos mínimos termodinâmicos (relacionados ao surgimento da interface gás- sólido) e cinéticos (tempo de indução seja menor ou igual ao tempo de contato entre a partícula e a bolha).

Uma pesquisa realizada por ST-PIERRE & WRAGG (1993) determinou um valor numérico do diâmetro de bolhas do H₂, Cl₂ e O₂, conforme mostra na Tabela 10.

Tabela 10. Diâmetro de bolhas dos gases (H₂, O₂ e Cl₂) e as respectivas condições experimentais.

	H ₂	O ₂	Cl ₂
Cm	0.0085-0.0200	0.0085-0.0192	0.0195-0.0240
Condição experimental	Ni, 25°C, 1M KOH, velocidade eletrólito 12 cm s ⁻¹	Ni, 25°C, 1M KOH, velocidade eletrólito 12 cm s ⁻¹	RuO ₂ /Pt, 80° C, 4M NaCl+0,1M HCl velocidade eletrólito 5 cm s ⁻¹

Fonte: ST-PIERRE & WRAGG, 1993.

O trabalho de LEITE (2008) também realizou o estudo de determinação do diâmetro de bolha, os valores encontrados se encontram na mesma região de domínio do trabalho de ST-PIERRE & WRAGG. Estas observações foram efetuadas para comprovar a dimensão das microbolhas geradas no processo de eletroflotação, o que justifica a eficiência do processo na remoção das micro gotas de óleo contidas na emulsão O/A.

Na Tabela 11 são apresentados os dados operacionais realizados com o processo de eletroflotação para a remoção do óleo, pesquisa realizada por HOSNY,1996 e NAHUI, 2008 e

comparados com o presente trabalho, as porcentagens de remoção, as condições de cada trabalho, a energia consumida e a concentração de NaCl.

Tabela 11. Dados operacionais realizados com o processo de eletroflotação.

	HOSNY (1996)	NAHUI <i>et al.</i> (2008)	Presente Trabalho (2012)
[NaCl], ppm	39 000	35 000	100 000
EC, kWh m ⁻³	2.66	2.38	0,420
i, A m ⁻²	100	100	45,20
% R	75	100	97
TOG (ppm)	1050	1050	234
pH da emulsão	4,5	4,5	7,0
Distancia entre os eletrodos, cm.	1,5	1,5	0,6
Eletrodo (Ânodo)	Chumbo	DSA [®]	DSA [®]
Tempo de eletrolise, min	40	30	60
Volume de trabalho (L)	1,5	1,5	20

Comparando os resultados apresentados por HOSNY, 1996 e NAHUI *et al.*, 2008 com o presente trabalho, a energia consumida para remover 100% do óleo calculada pela Equação 14, no trabalho de NAHUI *et al.*, 2008 é cerca de 13% mais baixa do que o obtido por Hosny, 1996 para remover 75% com a mesma densidade de corrente utilizada, como apresentado na Tabela 11. Esta diferença pode ser atribuída ao eletrodo de DSA utilizado que possui melhores propriedades eletrocatalíticas e, conseqüentemente, um menor potencial de oxidação do que o ânodo de chumbo para produzir gás cloro. Porém fazendo uma comparação com o nosso trabalho, a diferença é atribuída essencialmente à geometria do reator e configuração dos eletrodos, pois nos trabalhos de ambos os autores, os eletrodos estão na posição horizontal dificultando a liberação das bolhas geradas nos eletrodos inferiores.

Para o cálculo da energia consumida neste trabalho foi utilizada a Equação proposta por NAHUI, *et al.*, 2008. Equação 14.

$$EC = \frac{ddp \times I}{Q_v \times 1000} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

EC = Energia consumida (kWh.m⁻³)

ddp = diferença de potencial (V);

I = intensidade de corrente (A);

Q_v = vazão volumétrica m³ h⁻¹

5.2.2. Efeito da diferença de potencial (ddp)

O efeito da diferença de potencial é apresentado na Figura 9, na qual pode ser observado que a aplicação da ddp de 5,0 V (45,20 A m⁻²) após 30 minutos de tratamento apresentou um maior percentual de remoção de TOG do que a ddp de 4,0 V (23,67 A m⁻²) nas vazões volumétricas de 100 (A) e 200 L h⁻¹(B). Pode-se observar em ambos os gráficos, que com o aumento do potencial aplicado, há uma melhor remoção do óleo, pois o fluxo de gás gerado foi de 0,01218 m³ m⁻²h⁻¹ com o potencial de 5 V, duas vezes maior em relação ao valor obtido pelo menor potencial de 4V onde o fluxo de gás foi de 0,00639 m³ m⁻²h⁻¹, assim quanto maior o número de bolhas geradas maior o contato com o óleo e remoção do mesmo. Chegando a obter uma remoção de 97% de TOG, para a vazão de 100 L h⁻¹ onde continha uma concentração inicial de óleo de 234 mg L⁻¹ tratando um volume de 20 L de efluentes. NAHUI *et al.* (2008) obtiveram uma remoção de 78 % na remoção de óleo após 30 minutos de eletrólise para uma concentração inicial de 200 mg L⁻¹ de TOG tratando um volume de 1,5 L onde foi utilizado uma célula de eletroflotação retangular construída em acrílico com as seguintes dimensões 8 cm x 9 cm e uma altura de 30 cm, utilizando aço inoxidável como cátodo e DSA® como ânodo com uma composição nominal de (Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂). A densidade de corrente aplicada foi de 19,48 A m⁻².

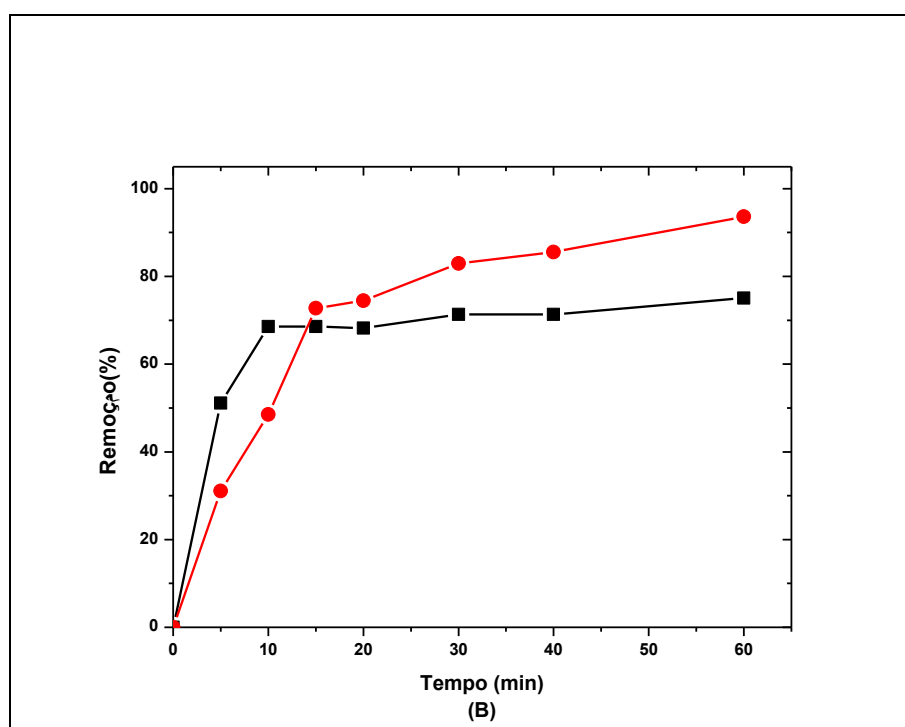
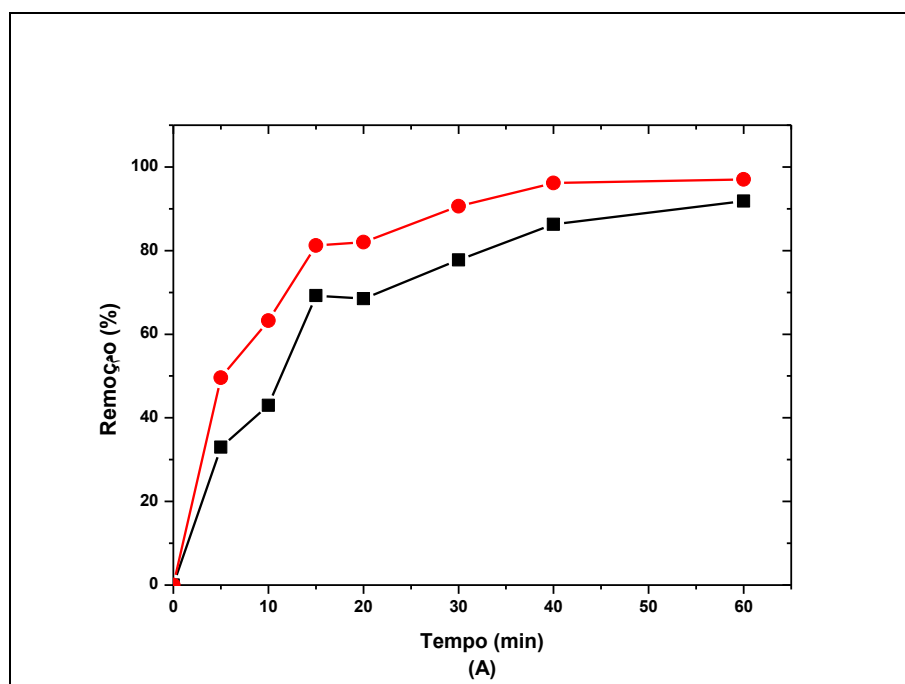


Figura 9. Variação do percentual de remoção do TOG com tempo de reação, para vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e diferença de potencial de 4 V (■) e 5 V (●) (A), na Figura B vazão volumétrica de 200 L h⁻¹ e diferença de potencial de 4,V (■) e 5 V (●).

5.2.3. Efeito da vazão volumétrica

O efeito da vazão volumétrica é apresentado na Figura 10. Observa-se que aumentando as vazões volumétricas para os valores de 100 (■) e 200 L h⁻¹ (◆) para valores fixos de ddp de 4 (A) e 5 V (B), que a melhor condição apresentada foi a menor vazão volumétrica de 100L h⁻¹ e a aplicação da ddp maior igual a 5 V. Esse comportamento se deve ao maior tempo de residência em contato com as bolhas geradas no processo de eletroflotação com a superfície do óleo.

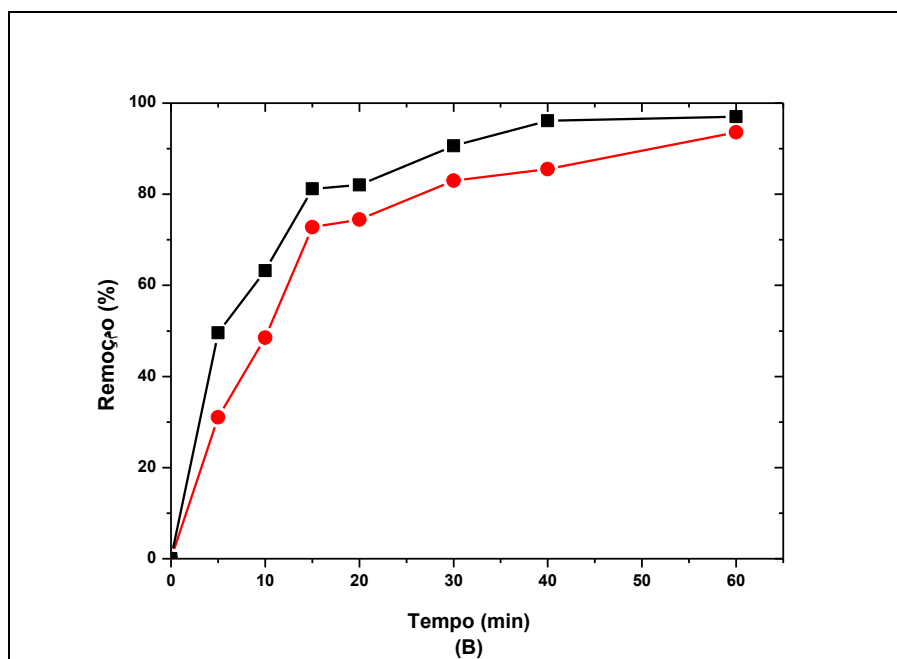
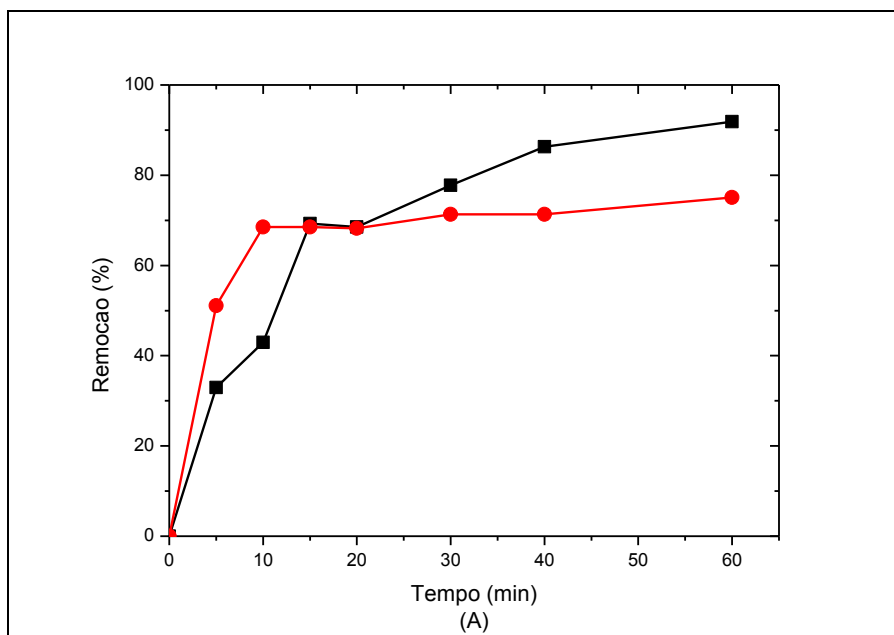


Figura 10. Variação do percentual de remoção do TOG com o tempo de reação, para vazões de 200 L.h⁻¹ (●) e 100 L.h⁻¹ (■) e diferença de potencial de 4,0 V (A) e 5 V (B).

5.2.4. Estudo do planejamento experimental

O planejamento de experimentos tipo fatorial 2^2 com três experimentos no ponto central foi efetuado de acordo com as condições dos parâmetros independentes, descritos na Tabela 12 e a variável resposta foi o percentual de remoção do TOG, os resultados estatísticos e os parâmetros da análise ANOVA estão descritos na Tabela 13. Como foi discutido separadamente o efeito de cada variável independente.

Tabela 12. Planejamento fatorial 2^2 com 3 experimentos para o ponto central com os valores das variáveis independentes.

Experimento	Vazão volumétrica (L.h ⁻¹)	ddp (V)	Remoção TOG (%)
1	200	5	93,62
2	200	4	75,08
3	100	5	97,01
4	100	4	91,85
5	150	4,5	82,78
6	150	4,5	88,36
7	150	4,5	89,65

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) para obtenção de validação ou não de uma equação linear descrevendo o comportamento do processo de remoção do TOG.

Tabela 13. Análise de variância – ANOVA - % Remoção do TOG.

Fontes de Variação	Grau de liberdade GL	Soma de Quadrados SQ	Quadrados Médios QM	F Calculado F_{calc}
Regressão Linear	3	286,785	95,595	7,74
Resíduo	3	37,04	12,346	-
Total	6	323,825	-	-

Determinando o valor de $F_{Tabelado}$ (BARROS NETO *et al.*,2001) temos $F_{Tabelado} = F_{3,3,90\%} = 5,39$; como $F_{calc} \geq F_{3,3,90\%}$ conclui-se que podemos utilizar a regressão linear para modelar estatisticamente o processo em estudo.

O diagrama de Pareto, Figura 11 apresenta de forma clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p=0,05$) devem ser considerados no modelo. Observa-se que a diferença de potencial é a variável que confere a representatividade dos dados obtidos experimentalmente.

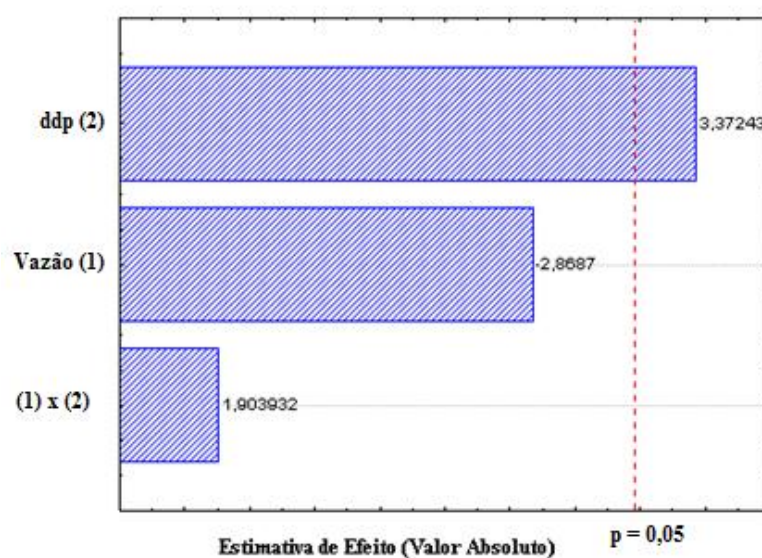


Figura 11. Gráfico de Pareto.

Pelo gráfico de Pareto podemos concluir que a variável independente da diferença de potencial aplicada aos eletrodos tem efeito positivo e é importante no processo que representa a geração de bolhas. A curva de superfície de resposta (Figura 12) apresenta a relação entre as variáveis independentes dentro do limite de trabalho, com o percentual de remoção do óleo (variável dependente).

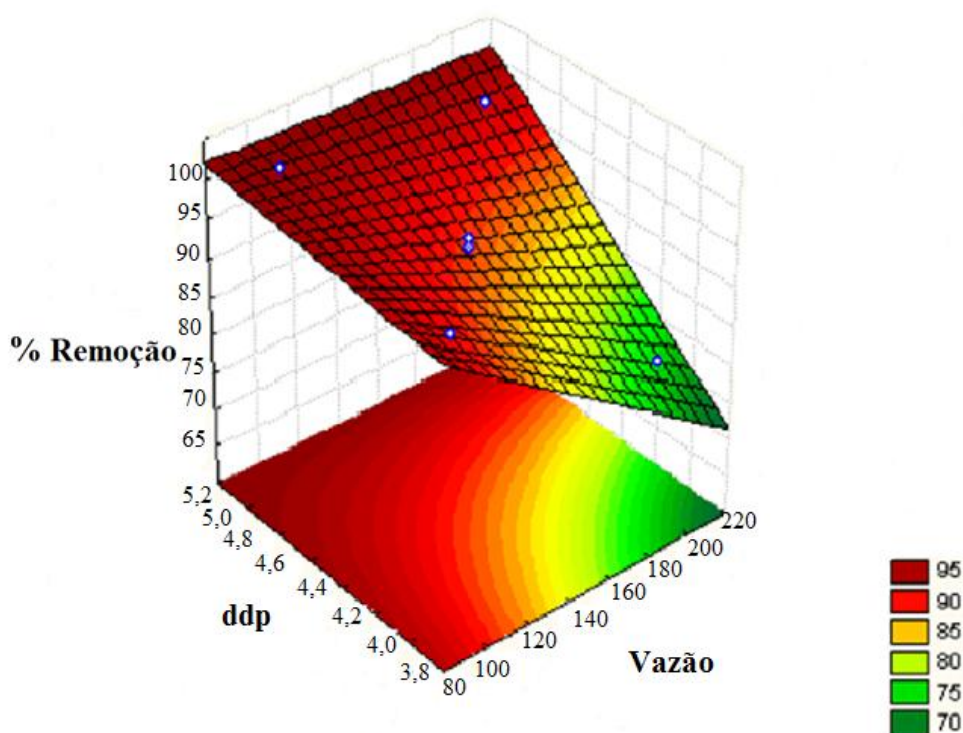


Figura 12. Curva de superfície para a remoção do percentual de TOG.

Esta curva de superfície de resposta comprova a importância da geração das bolhas (ddp aplicada), pois em qualquer região, dentro do domínio de trabalho, o resultado é uma boa percentagem de remoção do TOG. Porém se vazão volumétrica for aumentada, o efeito da ddp é reduzido chegando a um % de remoção de 70%, para uma baixa ddp (3,8 a 4,4 V).

A Figura 13 apresenta os valores obtidos experimentalmente e seguem a linha de tendência (pontos azuis) dos valores preditos (linha vermelha) calculados utilizando o programa STATISTICA 7.0, não apresentando diferenças significativas, o que confere a confiabilidade dos resultados encontrados.

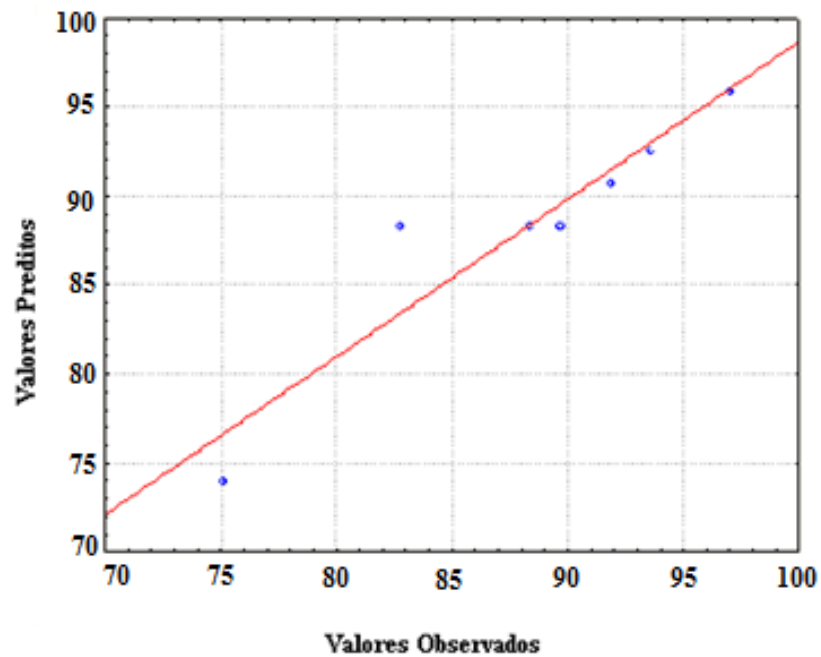


Figura 13. Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo para o percentual de remoção do TOG.

O planejamento experimental foi representado por um sistema cartesiano, com um eixo para cada fator. Como temos apenas dois fatores independentes (vazão volumétrica e ddp), o espaço definido por eles é um plano. Escolhendo as escalas dos eixos, podemos colocar os quatro ensaios nos vértices de um retângulo. Os efeitos principais são contrastes, isto é, diferenças médias, entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo do fator correspondente, como apresentado na Figura 14. O efeito de interação é o contraste entre as duas diagonais.

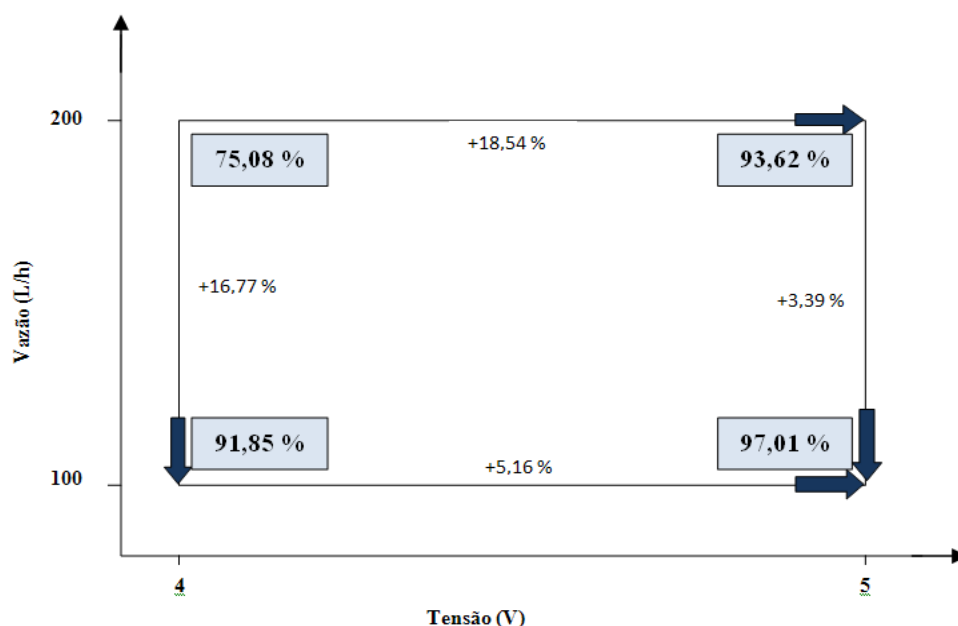


Figura 14. Interpretação geométrica dos efeitos no planejamento fatorial 2^2 para o percentual de remoção de TOG. Os valores nos vértices do retângulo são as respostas médias (rendimentos percentuais).

Pode-se observar a relação entre as variáveis dependentes com o percentual de remoção do óleo. Examinando o diagrama podemos concluir que:

- Na condição de vazão volumétrica de 100 L h^{-1} , se elevarmos a ddp de 4V para 5V, há um aumento na taxa de remoção em 5,16%. Porém, se este aumento da ddp for aplicado com uma vazão volumétrica maior, 200 L h^{-1} , a contribuição no aumento na taxa de remoção é na ordem de 18,54%;
- Para uma mesma diferença de potencial aplicado entre os eletrodos de 4 V, e mudando a vazão volumétrica de 200 L h^{-1} para uma vazão menor de 100 L.h^{-1} há um aumento de 16,77% no percentual de remoção do TOG. Porém, quando esta redução de vazão ocorre na condição de diferença de potencial aplicado de 5 V, o aumento foi de apenas 3,39%;
- Os maiores rendimentos (97%, em média) são obtidos com a vazão 100 L h^{-1} e com a tensão 5 V.

Foi efetuado o estudo na região próxima dos eletrodos no reator PFER tendo como objetivo verificar o comportamento de remoção do TOG. Os resultados desta etapa se encontram no ANEXO II.

5.2.5. Balanço de massa para o reator CSTR

Aplicando o balanço de massa, demonstrado na revisão bibliográfica e concluída na Equação 9, nas condições de diferença de potencial de 5 V e vazão volumétrica de 100 L h⁻¹, temos na Figura15 a apresentação do modelo da variação do TOG normalizado em função do tempo de processamento.

Obtendo-se o modelo de variação:

$$\frac{\text{TOG}}{\text{TOG}_0} = \exp \left(- \frac{t}{\tau_T} X_A^{\text{PFR}} \right) \quad (\text{Equação 15})$$

Através do ajuste da curva experimental, obtivemos os valores que representam a equação da reta: $y_0 = 0$; $A_1 = 0,96$ e $t_1 = 9,7$ onde:

$$t_1 = \frac{\tau_T}{X_A^{\text{PFR}}} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

$\tau_T = V/Q = 3 \text{ min}$, tempo médio de residência do efluente a ser tratado,

$X_A^{\text{PFR}} = 0,3$ é a taxa de remoção do óleo para apenas uma passagem no reator plug flow.

Aplicando-se os valores obtidos experimentalmente na equação de projeto (9), confirmamos uma taxa de remoção de aproximadamente 30% após 3 minutos de tratamento o que é confirmado pela Figura 15.

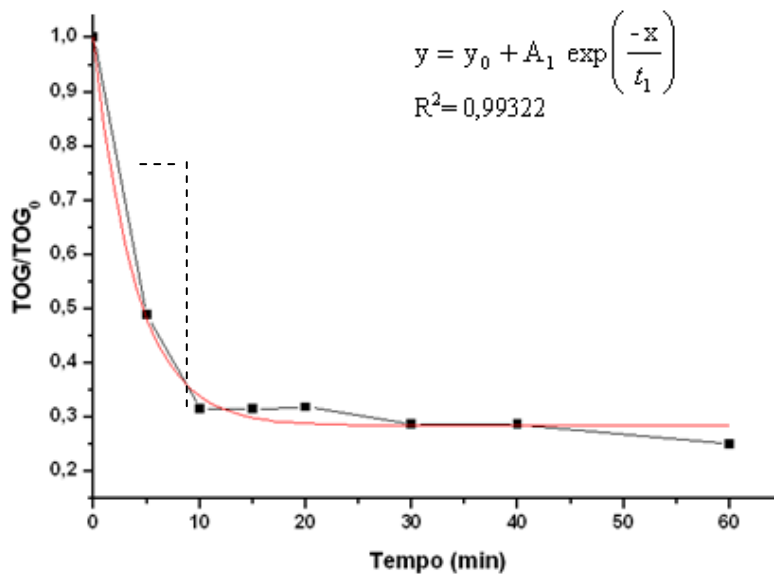


Figura 15. Curva da variação de TOG/TOGo em função do tempo, para uma ddp = 5 V e $Q_V = 100 \text{ L h}^{-1}$.

5.2.6. Comparação do Processo em Batelada com o Fluxo Contínuo

Foram comparados os resultados que apresentaram uma maior remoção de teor de óleos e graxas no mesmo ponto de amostragem do processo neste trabalho com relação ao processo em batelada estudado por GOMES (2009). O ponto de amostragem encontra-se na base do reator eletroquímico tubular, ou seja, próximo à “colmeia” dos eletrodos. A diferença de potencial aplicada no processo em batelada e em fluxo contínuo foi de 5 V, onde o processo em batelada tratou um volume de 15 L com uma concentração inicial de TOG de 335 mg.L^{-1} com tempo de eletrolise de 60 minutos, obtendo uma remoção de 98,81 % de TOG. Quando comparado com o processo de fluxo contínuo, a remoção foi de 99% com tempo de eletrolise de 60 minutos tratando um volume de 20L e uma concentração inicial de 234 mg.L^{-1} .

Caracterizando que o processo com fluxo contínuo é mais eficiente que o processo em batelada, pois nas mesmas condições tratou um volume maior removendo 99% de TOG com o mesmo tempo de eletrólise.

A Figura 16 apresenta a comparação da remoção do TOG em função do tempo para uma ddp de 5,0 V para o processo em batelada e o processo em fluxo contínuo, nas mesmas condições. Observa-se que o processo com fluxo contínuo após 15 minutos de tratamento alcançou uma remoção superior ao tratamento em batelada.

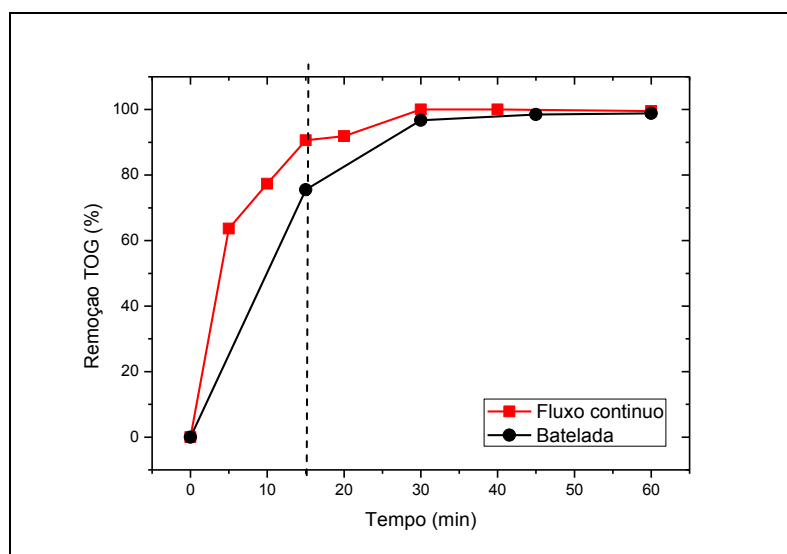


Figura 16. Comparação do processo em batelada com o de fluxo contínuo na remoção de TOG em função do tempo para uma ddp de 5,0 V e vazão volumétrica de 100 L h⁻¹.

5.3. Processo Combinado eletroflotação/Fenton

5.3.1. Efeito do Reagente Fenton

Para avaliar o efeito da combinação dos processos simultâneos eletroflotação e reagente Fenton, foram montados os resultados do processo de eletroflotação juntamente com os resultados do processo combinado, mantendo constantes as mesmas condições para facilitar a visualização dos resultados e sinergia entre os dois processos. Podemos observar em todas as curvas apresentadas nas Figuras 15 a 18 que o percentual de remoção aos 60 minutos de processamento apresentou resultados semelhantes em torno de 95% dificultando assim avaliar a influência das três variáveis independentes do estudo. Em função disto, foi definido que seriam avaliados estatisticamente os resultados com o tempo de processamento em 15 minutos, tempo este que apresenta uma maior taxa de remoção (% remoção/tempo).

Foi discutido no estudo do processo eletroflotação o efeito da diferença de potencial e da vazão volumétrica separadamente. Como as condições hidrodinâmicas e a taxa de geração do gás também continuam constantes será analisada apenas a influência do reagente Fenton no processo.

No processo onde as condições de $Q_v = 100 \text{ L h}^{-1}$ e $ddp = 4 \text{ V}$, ou seja, nas condições mínimas de operação, foram adicionados continuamente os reagentes Fenton favorecendo a reação continuada em função do tempo de operação nas razões molares de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, 2:1 e 6:1. Os resultados estão apresentados na Figura 17.

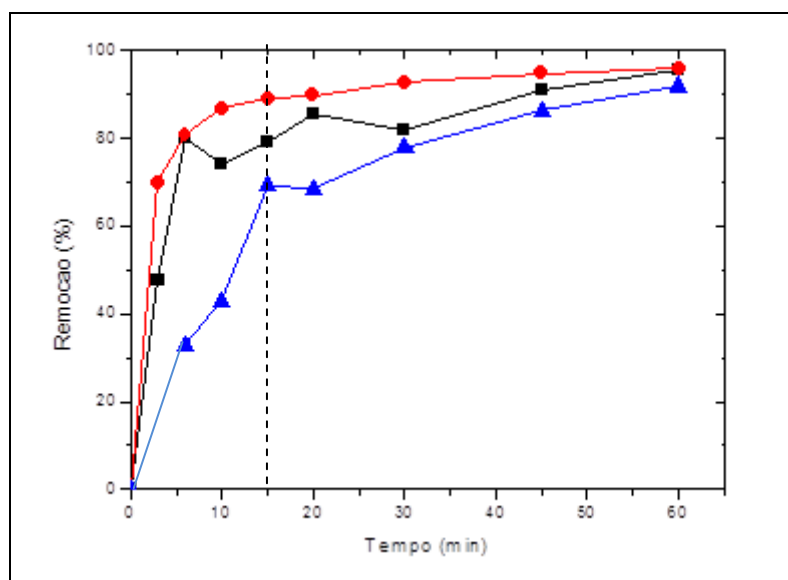


Figura 17. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos combinado com Fenton: (—●—=6:1) e (—■—= 2:1) e o processo de eletroflotação (—▲—) com $Q = 100 \text{ L h}^{-1}$ e $ddp = 4 \text{ V}$.

Durante o tratamento, observa-se que o processo Fenton combinado ao processo de eletroflotação melhorou o percentual de remoção comparado ao processo único da eletroflotação. E que a razão dos reagentes Fenton apresentou um acréscimo no processo de remoção. Este fato pode ser justificado pela proporção maior de 6:1 onde a oxidação química prevalece nos processos reativos (NEYENS & BAEYENS, 2003). Há uma discrepância muito grande entre o valor ótimo da razão dos reagentes Fenton, os quais variam entre 1,5:1 até 35:1

(DENG & ENGLEHARDT, 2006). Portanto este valor ótimo vai depender do meio reacional, mantendo-se sempre o controle do pH=3 (ANEXO III).

Quando aumentamos a diferença de potencial para 5 V, podemos verificar pela Figura 16 que o efeito sinérgico do reagente Fenton é reduzido, em função da predominância neste caso ser da geração do pistão de gás aos 15 minutos de processamento. Os resultados estão apresentados na Figura 18.

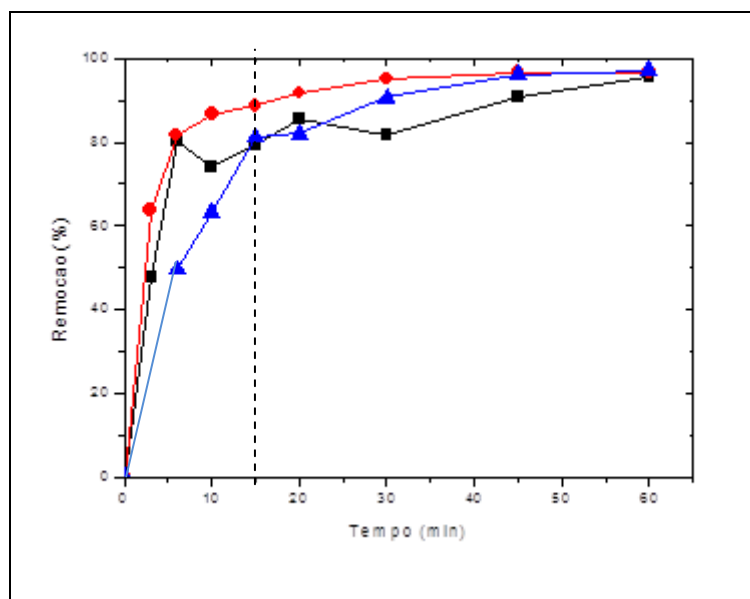


Figura 18. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (—●— =6:1); (—■— =2:1) e o processo de eletroflotação (—▲—) $Q= 100\text{L h}^{-1}$ e $\text{ddp}= 5\text{V}$.

Quando a vazão volumétrica é aumentada para 200L h^{-1} e a diferença de potencial utilizada é mínima (4 v), podemos verificar pela Figura 19 que a vazão volumétrica apresentou interferência nos resultados de forma negativa, ou seja, com o aumento da vazão volumétrica há uma perturbação maior no sistema dificultando o contato das bolhas com a superfície do óleo. Este fato pode ser explicado pelo balanço de força entre o fluxo gasoso gerado pela eletroflotação e a força de entrada da emulsão, impedindo a ascensão das bolhas e remoção do óleo.

Observa-se que o processo Fenton combinado com a eletroflotação apresentou comportamento sutilmente melhor comparado com o processo único de eletroflotação até aos

20 minutos de processo e que após este período a remoção com a razão de 6:1 apresentou percentuais de remoção superiores a 90%.

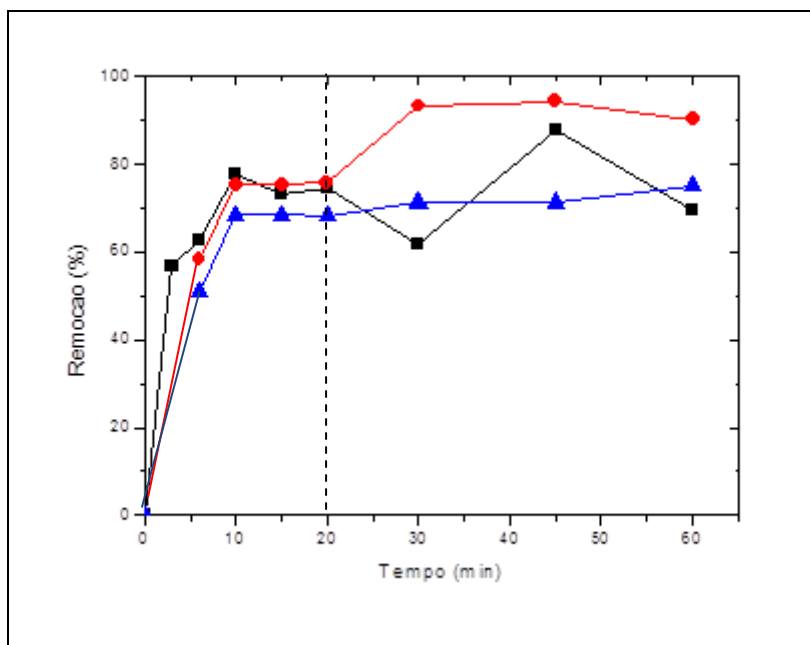


Figura 19. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (● = 6:1); (■ = 2:1) e eletroflotação (▲) com $Q = 200 \text{ L h}^{-1}$ e $\text{ddp} = 4 \text{ V}$.

Pode ser ressaltado que no processo de eletroflotação combinado com o processo Fenton, houve uma influencia de caráter prático com o aumento da razão dos reagentes, fato este que pode ser justificado, pela geração do radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$) (KANG & HWANG, 2000). Pode ser observado que após 45 minutos de tratamento que o processo combinado com o processo Fenton nas proporções molares 6:1 e 2:1 apresentaram eficiência de remoções semelhantes, fato este que pode ser justificado pelo pH do meio diminuindo a formação do radical hidroxila. Os resultados estão apresentados na Figura 20.

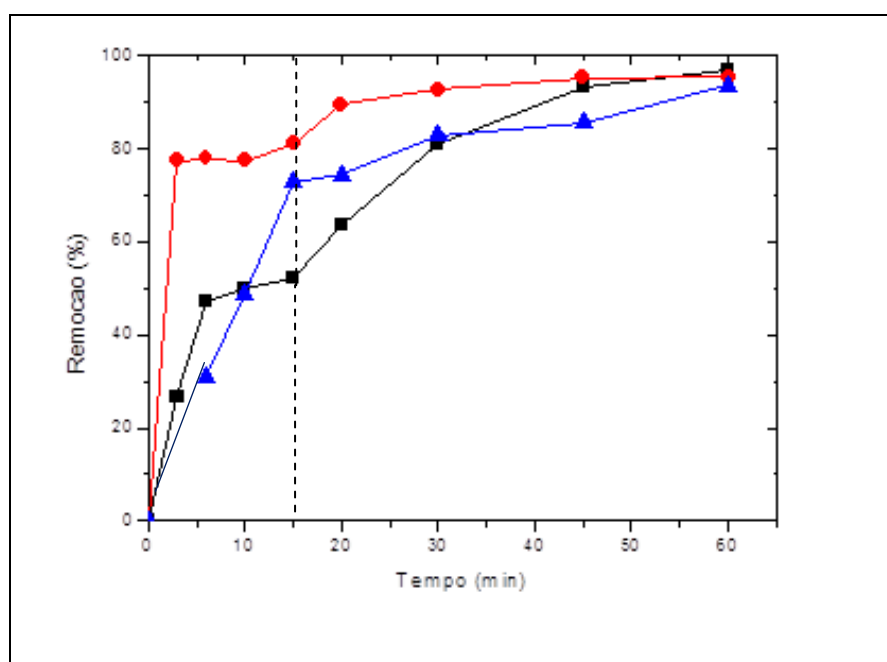


Figura 20. Variação da remoção do TOG em função do tempo de reação para os processos de eletroflotação combinado com Fenton: (—●— = 6:1); (—■— = 2:1) e eletroflotação (—▲—) com $Q = 200\text{L h}^{-1}$ e $\text{ddp} = 5\text{V}$.

5.3.2. Estudo do planejamento experimental

O planejamento de experimentos tipo fatorial 2^3 foi efetuado de acordo com as condições dos parâmetros independentes, descritos na Tabela 5, e a variável resposta foi o percentual de remoção do TOG, os resultados estão descritos na Tabela 14. Como foi discutido separadamente o efeito de cada variável independente, no caso único de eletroflotação e para o processo combinado com Fenton, nós limitamos a utilizar o planejamento de experimentos para fazer a análise de variância ANOVA dos dados experimentais e validar o modelo estatístico encontrado.

Mediante a Tabela 14 observa-se os resultados do planejamento fatorial dos experimentos para o processo combinado eletroflotação/Fenton no intervalo de 15 min.

Tabela 14. Resultado do planejamento fatorial de experimentos para o processo combinado eletroflotação/Fenton.

Ordem de Execução	Diferença de Potencial (V)	Vazão Volumétrica (L.h ⁻¹)	Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	% de Remoção (15 min. de Processo)
4	4	100	2:1	82,77
1	5	100	2:1	75,44
3	4	200	2:1	73,35
9	5	200	2:1	81,15
10	4	100	6:1	89,00
8	5	100	6:1	88,70
6	4	200	6:1	75,44
5	5	200	6:1	69,75
12	4,5	150	4:1	86,65
7	4,5	150	4:1	82,98
11	4,5	150	4:1	81,15

Podemos observar que a ddp apresentou influência significativa no resultado de remoção aos 15 min. A vazão volumétrica apresentou uma interferência nos resultados, ou seja, com o aumento da vazão volumétrica houve uma queda na remoção do TOG.

Utilizando o *software Statistics* versão 7.0, foi realizada a análise estatística dos resultados experimentais, descritos acima. Na Tabela 15 estão os valores dos efeitos principais e de interação entre as variáveis independentes com seus respectivos erros padrão e teste $t_{\text{calculado}}$. O efeito principal é por definição a média dos efeitos da variável nos dois níveis dos outros dois parâmetros. O intervalo de confiança utilizado foi de 75%.

Tabela 15. Estimativas por ponto e por intervalo (75%) e testes de hipóteses para os efeitos.

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	$t_{\text{calculado}}$ GI	P – valor	Estimativa por Intervalo (75%)	
					Limite Inferior	Limite Superior
Média da Interação	80,9420	0,860324	94,08317	0,000113	79,5624	82,32159
ddp(1)	-0,4153	2,017639	-0,20585	0,855959	-3,6508	2,82008
Qv (2)	-10,0184	2,017639	-4,96540	0,038248	-13,2538	-6,78296
Razão (3)	1,5773	2,017639	0,78178	0,516201	-1,6581	4,81276
1 e 2	1,4737	2,017639	0,73041	0,541114	-1,7617	4,70912
1 e 3	-2,5802	2,017639	-1,27883	0,329287	-5,8156	0,65520
2 e 3	-6,2342	2,017639	-3,08987	0,090715	-9,4697	-2,99881
1*2*3	-4,1620	2,017639	-2,06279	0,175220	-7,3974	-0,92655

Os valores em negrito na apresentados na Tabela 15 representam os parâmetros significativos no processo de remoção do TOG.

Podemos observar na Tabela 15 que os efeitos principais apresentaram uma resposta negativa para os parâmetros independentes ddp e vazão volumétrica, enquanto que a razão dos reagentes $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{+2}]$ apresentou um efeito positivo. Avaliando os efeitos interativos, podemos verificar que a interação entre a ddp e a Qv é positiva, portanto, para as interações ddp/razão dos reagentes; Qv/razão dos reagentes e ddp/Qv/razão dos reagentes apresentaram valores negativos. Esses resultados corroboram com o que foi discutido anteriormente.

O diagrama de Pareto, Figura 21 apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são estatisticamente importantes. Os efeitos cujos retângulos estiverem à direita da linha divisória ($p = 0,25$) devem ser considerados no modelo matemático.

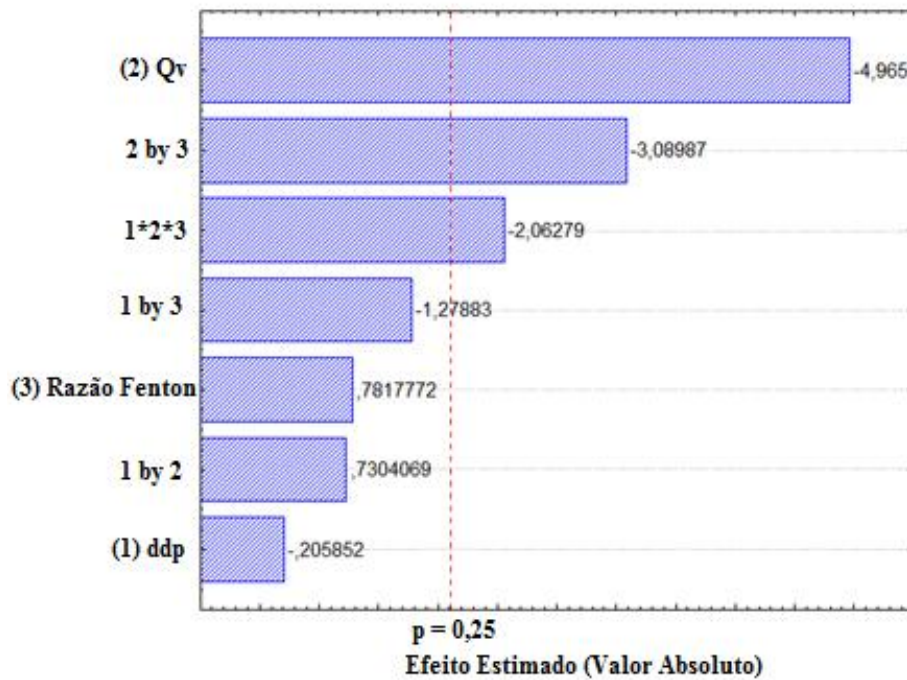


Figura 21. Diagrama de Pareto.

Os valores ao lado do retângulo representam os valores da estatística de test t obtidos pelos efeitos principais, na Tabela 13.

A Equação 17 determina o test t :

$$t_{calc} = \frac{\theta}{ep(\theta)} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde:

θ = efeito

$ep(\theta)$ = erro padrão do efeito

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) para obtenção de validação ou não de uma equação linear descrevendo o comportamento do processo de remoção do TOG.

Tabela 16. Análise de variância – ANOVA - % Remoção do TOG.

Fontes de Variação	Grau de liberdade GL	Soma de Quadrados SQ	Quadrados Médios QM	F Calculado F _{calc}
Regressão Linear	7	336,09	48,01	3,13
Resíduo	3	46,0696	15,35	-
Total	10	382,1604	-	-

Determinando o valor de F_{Tabelado} (BARROS *et al.*, 2001) temos $F_{\text{Tabelado}} = F_{7,3,25\%} = 2,43$; como $F_{\text{calc}} \geq F_{7,3,25\%}$ conclui-se que podemos utilizar a regressão linear para modelar estatisticamente o processo em estudo.

O modelo estatístico representado pela Equação 18 com as variáveis em estudo considerando-se todos os coeficientes é:

$$\begin{aligned} \% \text{ Remoção do TOG} = & \mathbf{188,3265 - 25,1431.ddp - 0,8729.Qv -} & \text{(Equação 18)} \\ & \mathbf{17,2178.Razão + 0,20.ddp.Qv + 4,9528.ddp.Razão +} \\ & \mathbf{0,1561.Qv.Razão - 0,0416.ddp.Qv.Razão} \end{aligned}$$

O coeficiente de variável explicada foi obtido no valor de $R^2 = 87,94\%$, este valor nos fornece uma medida da proporção da variação explicada pela equação de regressão em relação à variação total das respostas, podendo chegar a um percentual máximo de variação explicável de 95,74%.

A Figura 22 representa graficamente os valores experimentais do % de TOG e os valores preditos determinados pela Equação 18, podemos observar uma boa concordância entre os valores descritos.

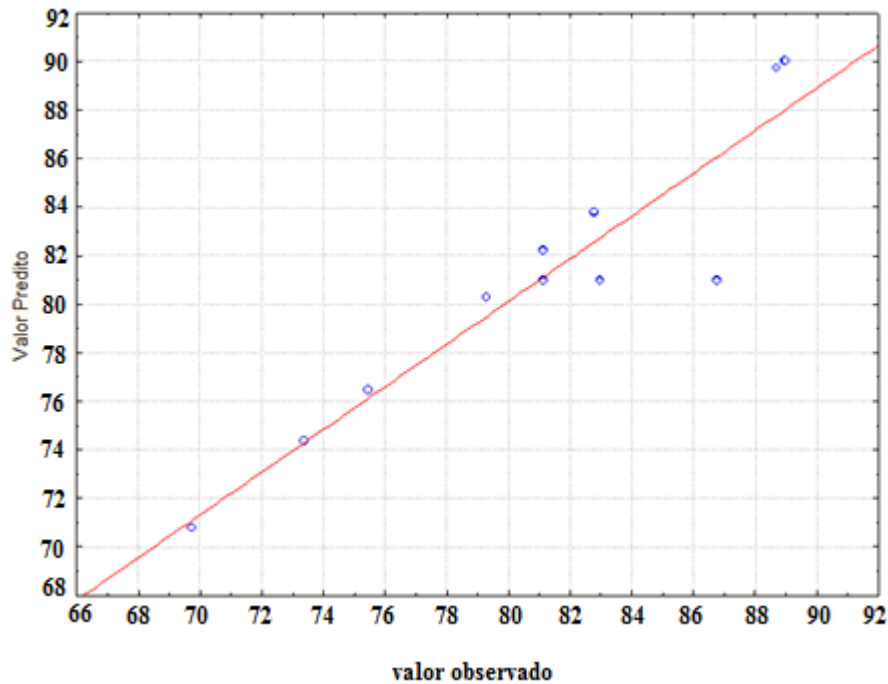


Figura 22. Valores experimentais *versus* valores previstos pelo modelo para a resposta do percentual de remoção do TOG.

Outra forma de avaliar os resultados é através da superfície de resposta onde podemos verificar o comportamento do percentual de remoção em função da variação de duas variáveis dependentes fixando a outra variável dependente.

A Figura 23 apresenta a variação do percentual de remoção da vazão volumétrica (Q_v) e diferença de potencial (ddp), na condição de razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 6:1$. Ressaltando que o processo de remoção é fortemente influenciado pela vazão volumétrica da emulsão e independente da ddp comprovando estatisticamente o que foi discutido anteriormente onde o balanço de quantidade de movimento torna-se maior na direção descendente, reduzindo assim a eficiência de remoção que é causada pela vazão volumétrica do gás.

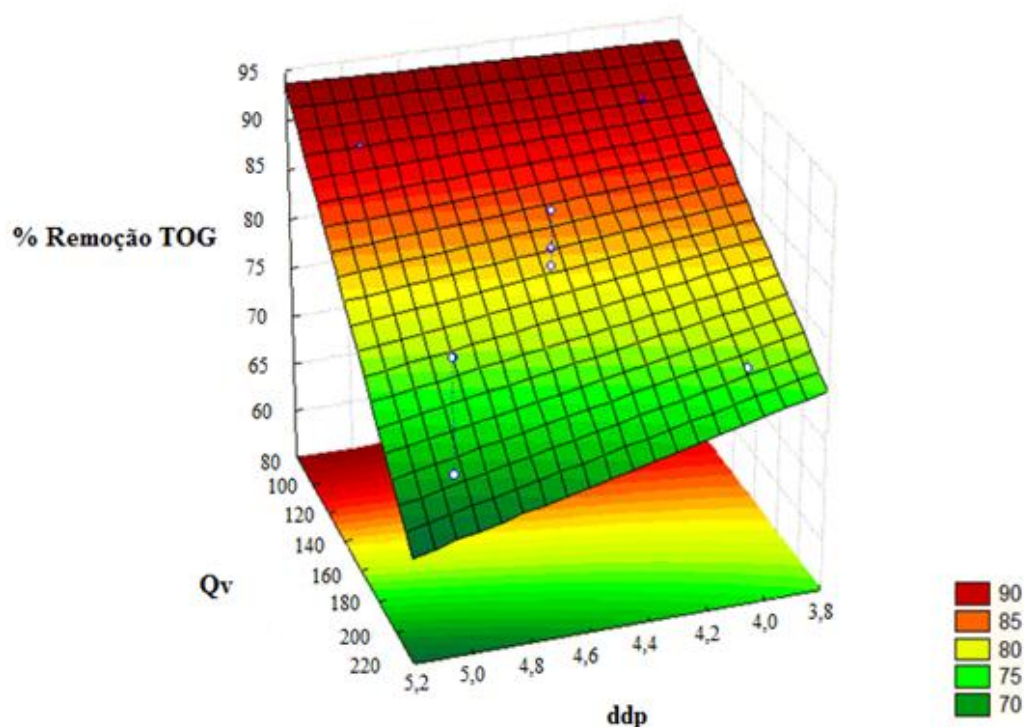


Figura 23. Superfície de resposta e curvas de nível para o percentual de remoção do TOG em função da vazão volumétrica (Q_v) e diferença de potencial (ddp), na condição da razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}] = 6:1$.

Na Figura 24 podemos observar que, conforme a vazão volumétrica de alimentação reduz e a concentração de peróxido de hidrogênio aumenta, há uma melhor redução do TOG. Com a menor vazão volumétrica de entrada da emulsão, a flotação é mais eficiente, pois há um menor arraste descendente do gás. E com o aumento dos reagentes Fenton há uma maior oxidação dos compostos orgânicos dissolvidos, devido ao aumento de produção dos radicais hidroxil.

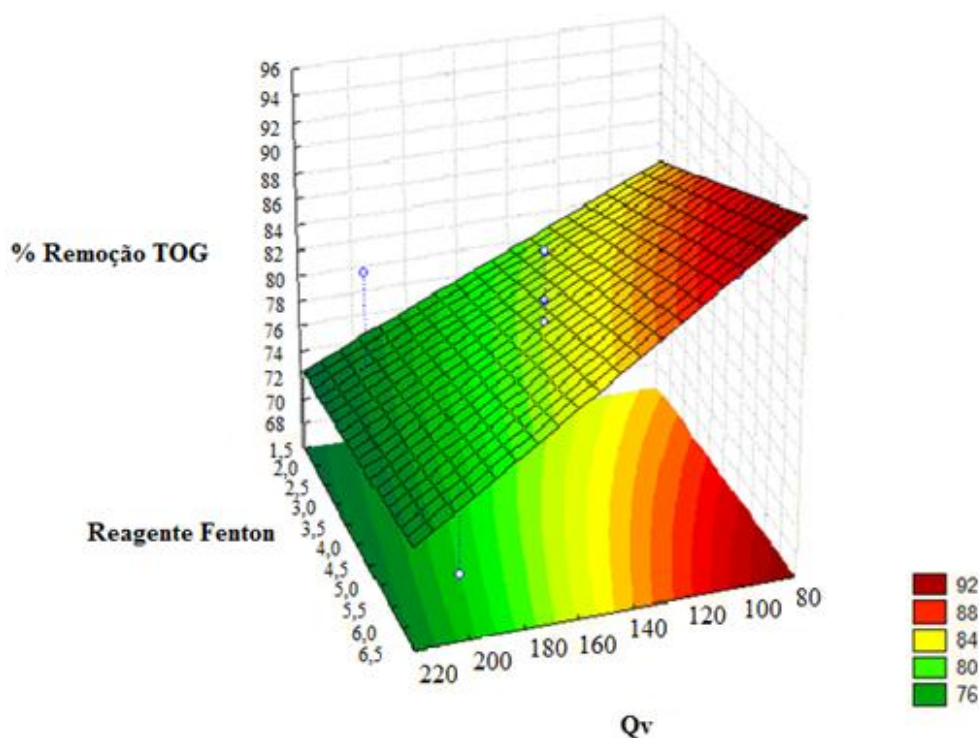


Figura 24. Superfície de resposta e curvas de nível para percentual de remoção do TOG em função da vazão volumétrica (Q_v) e $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, na condição da diferença de potencial (ddp) = 4 V.

Podemos analisar, na Figura 25 que mesmo variando a ddp , não há uma influência significativamente no percentual de remoção quando a concentração de peróxido de hidrogênio é na ordem de 6 mol, que quando reduzimos a concentração deste reagente este efeito é reduzido e a ddp torna-se ter influencia no processo de remoção.

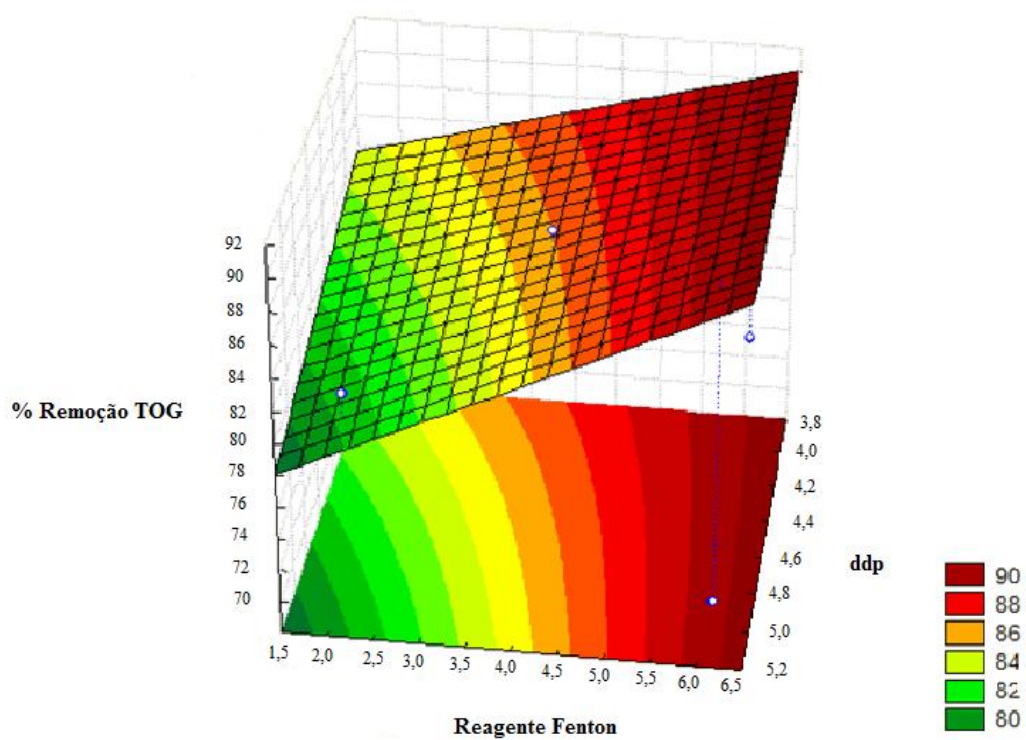


Figura 25. Superfície de resposta e curvas de nível para percentual de remoção do TOG em função da *ddp* e razão $[H_2O_2]:[Fe^{+2}]$, na condição do ponto central da vazão volumétrica 100 $L\ h^{-1}$.

6. CONCLUSÃO

O tratamento da água produzida pelo processo de eletroflotação utilizando um reator eletroquímico tubular com fluxo contínuo e reciclo fechado apresentou uma alternativa promissora e excelente na remoção do TOG presente neste tipo de efluente.

A diferença de potencial de 5,0 V aplicada aos eletrodos, juntamente com a vazão volumétrica de 100 L.h⁻¹ resultou em melhor eficiência do processo de eletroflotação, atingindo valores de remoção na ordem de 97% para o reator de mistura (CSTR), com tempo de eletrólise de 60 minutos.

Os resultados apresentados no processo de eletroflotação/Fenton proporcionaram resultados com tempos de eletrólise a partir de 30 minutos. A diferença de potencial de 4,0 V aplicada aos eletrodos, com a vazão volumétrica de 100 L.h⁻¹, juntamente com uma razão molar de reagentes Fenton [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6:1, resultou em uma melhor eficiência do processo, atingindo valores de remoção na ordem de 96% no CSTR. Obtendo uma concentração final de TOG = 28 mg.L⁻¹ tratando 20 L da emulsão com uma concentração TOG_{inicial} = 682 mg.L⁻¹.

No tratamento da água produzida pelo processo de eletroflotação apresentou resultados que atingiram valores de 1 mg.L⁻¹, com diferença de potencial de 5V e vazão volumétrica de 100 L.h⁻¹ valores que se encontram abaixo dos requisitos legais, segundo a resolução do CONAMA 393/2007. Diante destas especificações o tratamento da água produzida utilizando o processo de eletroflotação comprova a eficiência do tratamento utilizado como medida de prevenção contra danos ambientais.

O processo de eletroflotação apresentou uma melhor eficiência comparado com o processo em batelada que tratou um volume de 15 L com uma concentração inicial de TOG de 335 mg.L⁻¹ com tempo de eletrolise de 60 minutos, obtendo uma remoção de 98% de TOG. Quando comparado com o processo de fluxo contínuo, a remoção foi de 99%, com

tempo de eletrolise de 60 minutos tratando um volume de 20 L e uma concentração inicial de 234 mg.L⁻¹.

No processo de eletroflotação combinado com Fenton houve um percentual de remoção superior comparado ao processo único da eletroflotação para 15 minutos de processo. Isso pode ser atribuído pela razão dos reagentes Fenton apresentarem um acréscimo no processo de remoção. Este fato pode ser justificado pela maior razão de 6:1 de reagentes Fenton, onde a oxidação química prevaleceu nos processos reativos. Mas não se pode afirmar que tratando com uma razão maior a remoção seria proporcional ao aumento desta, isto só poderá ser comprovado através de futuros trabalhos.

Capítulo 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*. v. 53. p 51 – 59, 1999.

ALBUQUERQUE I.L.T., CAVALCANTI E.B., VILAR E.O. Mass transfer study of electrochemical processes with gas production. *Chemical engineering and processing : Process intensification*, v. 48, 1432 – 1436 p. 2009.

AGUIAR A., FERRAZ A. Mecanismo e aplicação da reação de Fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro. *Química Nova*, v.30, p. 623 – 628, 2007.

AHMADUM, F. R., PENDASHTM, A., ABDULLAH, L. C., BIAK, D. R. A., MADAENI, S. S., ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, v.170, p.530 – 551, 2009.

BANDE, M. R.; PRASAD, B.; MISHRA, M. I.; WASEWAR, L. K. Oil field effluent water for safe disposal by electroflotation. *Chemical Engineering Journal*. v.137, p.503 – 509. 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**, Campinas, São Paulo, Editora Unicamp, 2001. 406p.

BOCKRIS, J.O'M.; REDDY, A.K.N.; *Modern electrochemistry*, v. 1, Plenum Press/ Rosetta Edition, New York, 1977.

BRILLAS, E.; SIRÉS, I.; OTURAN, M.A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*., v.109, p. 6570 – 6631, 2009.

CARDOSO, L. C. *Petróleo: do poço ao posto*. Rio de Janeiro. Ed. Qualitymark, 192 p.2005.

CORRÊA, O. L. S. *Petróleo: Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia*. Rio de Janeiro: Interciência, 2003.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE- CONAMA. Resolução Nº 393 de 8 de Agosto de 2007, Art.5, 2007. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72 – 73.

CHEN, G. Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 11 – 41, 2004.

DE LAAT J., LE T. G., LEGUBE B. A comparative study of the effects of chlorine, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by Fe (II)/ H_2O_2 and Fe (III)/ H_2O_2 . *Chemosphere*. v.55 p.715 – 723, 2004

DE ANGELIS D.F., BIDOIA, C.R., MORAES, P.B., FOMINGOS, R., ROCHA-FILHO, R.C. Eletrolise de resíduos poluidores. I- Efluente de uma indústria liofilizadora de condimentos. *Química Nova*. v.21, p.20 – 24. 1998.

DANG, Y., ENGLEHARDT D. J. Treatment of landfill leachate by the Fenton process. *Water Research*. v. 40, p. 3683 – 3694, 2006.

ENGLEHARDT D.J., DENG Y., Treatment of landfill leachate by the Fenton process *Water Research* v.40, p. 3683 – 3694, 2006.

EKINS, P., VANNER R., FIREBRACE J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of Clean Production*. v.15, p. 1302 – 1315, 2007.

FALLMANN, H., KRUTZLER, T., BAUER, R., MALATO, S., BLANCO, J. Applicability of the photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, v.54, p. 309 – 319, 1999.

FREITAS, L.S., MÜHLEN, C.V., BORTOLUZZI, J.H., ZINI, A. C., FORTUNY, M., DARIVA, C., COUTINHO, R. C.C., SANTOS, A. F., CARAMÃO, E.B. Analysis of organic compounds of water-in-crude oil emulsions separated by microwave heating using comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1216 , p. 2860 – 2865, 2009.

GAI, K. Anodic oxidation with platinum electrodes for degradation of p-xylene in aqueous solution. *Journal of electrostatics*. v. 67, p.554 – 557, 2009.

GOMES, EMILIANO ALMEIDA. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo Fenton**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)- Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, 2009.

HENLE, E. S., LUO, Y., LINN S. Fe^{2+} , Fe^{3+} , and oxygen react with DNA-derived radicals formed during ironmediated fenton reactions. *Biochemistry*, v.35, p.12212 – 12219, 1996.

HOSNY, A. Y. Separating Oil from Oil-Water Emulsions by Electroflotation Technique. *Separations Technology*, v.6, p 9 – 17, 1996.

IBRAHIM, M.Y.; MOSTAFA, S. R.; FAHMY, M. F. M.; HAFEZ, A. I. Utilization of electroflotation in remediation of oily wasterwater. *Separation Science and Technology*. v.36, p. 3749 – 3762, 2001.

JOE, J.M. C. K., JANSSEN L.J.J., VAN STRALEN S.J.D., VERBUNT J.H.G., SLUYTER W.M., *Electrochimical Acta* 33, p 769, 1988.

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*, 2006.

KANG, W.Y.,HWANG Y.K. Effects of reaction conditions on the oxidation efficiency in the Fenton process. *Water Research*. v.4. p. 2786 – 2786. 2000.

KETKAR, D.R.; MALLIKARJUNAN,R.; VENKATACHALAM, S. Electroflotation of quartzs fines. *International Journal of Mineral Processing*. v.31, p.127 - 138, 1991.

KIWI,J.,LOPEZ, A., NADTOCHENKO,V. Mechanism and Kinetcs of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a signification amount of radical scavenger (Cl⁻). *Environomental 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.

LAKE, L.W. Editor Chefe. *Petroleum Engineering Handbook*, 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

LINDSEY M. E., TARR M.A. Quantitation of hydroxyl radical Fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere*, 41 p. 409 – 417,2000.

MAHAN,B.M; MYERS, R.J. **Química um Curso Universitário** 4º ed. Edgard Blucher LTDA, 1995.

MANSOUR, L.; CHALBI, S. Removal of oil from oil/water emulsions using electroflotation process. *Journal of Applied Electrochemistry*. v.36, p. 577 – 581, 2006.

MARCOS, R.G.; SANTOS, M. O. F.; GOULART, J. T.; CARMEM, L. P. S. Z. The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater. *Chemosphere*. v. 64, p. 393 – 399, 2005.

MORAVIA, G.W.; LANGE, C.L.; AMARAL, S.C.M.; Avaliação de processo oxidativo avançado pelo reagente de Fenton em condições otimizadas no tratamento de lixiviado de aterro sanitário com ênfase em parâmetros coletivos e caracterização do lodo gerado. *Química Nova*. v. 34, p. 1370 – 1377, 2011.

MOTA, A.L.N.; ALBUQUERQUE, L. F.; BELTRAME, L.T.C.; CHIAVONE-FILHO,O.; MACHULEK JR.A.; NASCIMENTO,C.A.O. Advanced oxidation process and their application in the petroleum industry: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v.2, p.122 – 142, 2008.

NAHUI, F.N.B.; NASCIMENTO M.R.; CAVALCANTI E.B.; VILAR E.O. Electroflotation of emulsified oil in industrial wastes evaluated with a full factorial design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 25, 435 – 442. 2008.

NEYENS,E.,BAEYENS,J. Review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal Hazardous Materials*.vol 98 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*, 2007.

OLIVEIRA BRETT, A. M.; BRETT, C. M. A. Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações. Coimbra: Editora Almedina, 1996.

OLIVEIRA, R. C. G., OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos da atividade de produção petrolífera no mar. Boletim Técnico. Petrobrás. Rio de Janeiro, v.43, n.2, p.129 – 136, 2000.

PLETCHER, D.; WASH, F.C. Industrial Electrochemistry, 2ª edição, Black Academic e professional, Chapman e Hall, London, 1993.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe^{3+} catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*. v.26, p. 944 – 951, 1992.

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

RAMALHO, J.B.V.S., LEOCÁDIO, T. C. P. Estudos de separação água-óleo realizados com a emulsão produzida pelo poço 7- MRL- 23D, utilizando a norma PETROBRÁS N-2401 adaptada (teste de garrafa). Boletim Técnico. Petrobrás. Rio de Janeiro, p. 29. 1996.

RAMALHO, J. B. V. S. R., OLIVEIRA, R. C. G., SILVA, A. L. F., ALVES, R. P. Apostila de Processos de Tratamento Primário – CENPES/PDP/Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos, 2006.

ROSSETTI, G.H., ALBIZZATI, E.D., ALFANO, O.M. Decomposition of formic acid in a water solution employing the photo-Fenton reaction. *Industrial Engineering Chemical Research*. v. 41, p.1436 – 1444, 2002.

TELLEZ, G.T, NIRMALAKHANDAN, N., GARDEA-TORRESDEY, J. L. Performance evaluation of an activated sludge system for removing petroleum hydrocarbons from oilfield produced water. *Advances in Environmental Research*. v. 6, p. 455 – 470, 2002.

THOMAS, J.E., (ORGANIZADOR). Fundamentos de engenharia de petróleo. Rio de Janeiro: Interciência: Petrobras, 2001.

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

VEIL J., PUDER M.G., ELCOCK D., REDWEIK R.J.J., A White paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane, <http://www.netl.doe.gov/publication/oil-pubs/produwaterpaper.pdf,2004>.

VERMILYEA, A.; VOELKER, B. Photo- Fenton reaction at near neutral pH. *Environmental Science & Technology*. v. 43, p. 6927 – 6933, 2009.

WALSH, FRANK C. **A first course in electrochemical engineering**. Departament of Chemistry, University of Portsmouth, England, Editora ECC, p.381, 1993.

WRAGG, A. A; St-PIERRE, J. Behaiour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in chlorine in narrow gap cells – Part II. Application in chlorine production. *Electrochimica Acta*. v 38, p.1705 – 1710, 1993.

YOON, R. H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. *Internacional Journal of Mineral Processing*. V. 58, p. 129 – 143, 2000.

ZHAO, X. K., YANG, G. P., WANG, Y. J., GAO, X. C. Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent. *Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry*, v.161, p. 215 – 220, 2004.

ANEXO I

Cálculo da área efetiva do anodo (DSA[®])

Para o cálculo da área do eletrodo de DSA[®] foi utilizado um programa chamado Image Tool versão 3.00. Primeiramente o eletrodo foi digitalizado, onde cada mm deste equivale a 7,976424 pxls e cada mm² equivale a 63,6233 pxls². Com isso, a área de cada orifício do eletrodo (A₀) é igual 507 pxls² que corresponde a 7,968 mm².

Tomando-se uma área de referência do eletrodo DSA[®], com mostra a Figura A31:

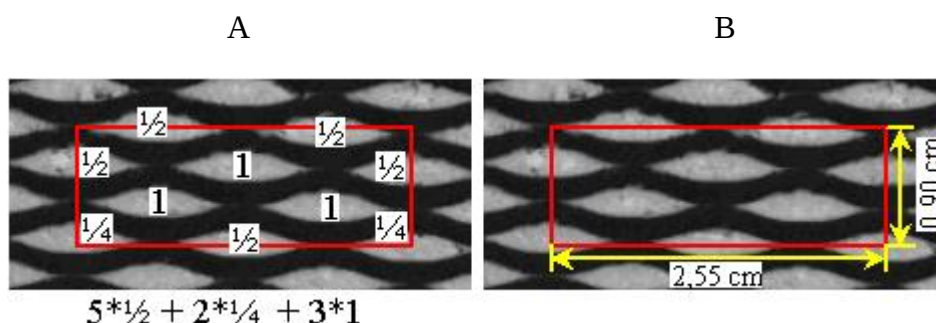


Figura A31 - Área de referência do eletrodo de DSA[®].

Foram contabilizadas as quantidades de orifícios existentes nesta área de referência, mostrada na Fig. A.1. Com isso, foi obtida uma densidade de orifício por área (G) igual a (6 orifícios)/(2,295 cm²) = (2,614 orifícios/cm²). Considerando a área total superficial do ânodo (A_g) como sendo A_g = 123,5 cm², temos então 322,8 orifícios. Como cada orifício tem 0,07968 cm², a área dos orifícios em uma placa de 123,5 cm² será igual a 25,72cm².

O perímetro de cada orifício (P) é igual 123,4 pxls, o que corresponde a 1,547 cm e a espessura do eletrodo (E) é de 0,14 cm.

A área interna (A_i) de um orifício é dada por:

$$A_i = P \times E = 0,21658 \text{ cm}^2$$

A área total interna (A_{it}) dos orifícios é dada por:

$$A_{it} = A_i \times n^{\circ} \text{ de orifícios} = 69,912 \text{ cm}^2$$

A área dos eletrodos sem os orifícios (A) é dada por:

$$A_g = 123,5 \text{ cm}^2 - 25,72 \text{ cm}^2 = 97,78 \text{ cm}^2$$

A área efetiva total (A_T) do eletrodo DSA é dada por:

$$A_T = 2 \times A_g + A_{it} = 265,47 \text{ cm}^2$$

- Determinação da área efetiva do cátodo (aço inox 316)

Tomando-se $1,0 \text{ cm}^2$ de placa contém 14 furos

$$1 \text{ furo} \Rightarrow D = 1,5875 \text{ mm} = 0,15875 \text{ cm}$$

$$L = 1,10 \text{ mm} = 0,11 \text{ cm}$$

$$A_f = \pi \cdot D^2 / 4 = 0,01978 \text{ cm}^2$$

Temos que a área ativa para um orifício é dada por:

$$A_o = \pi \cdot D \cdot L = 0,0548 \text{ cm}^2$$

Para $123,5 \text{ cm}^2$ da placa, temos uma área ativa total dada por:

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (A_{\text{superficial}} - A_f (14)) + 14 \times A_o = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (123,5 - 0,01978 \times (14)) + 14 \times 0,0548 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 2 \times (123,5 - 0,2769) + 0,7672 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 246,5 + 0,7672 = \text{cm}^2$$

$$A_{\text{ativa total}} = 247,27 \text{ cm}^2$$

ANEXO II

Eletroflotação

A Tabela A1 apresenta os valores brutos da remoção de TOG obtidos nos experimentos

Tabela A1 - Dados experimentais da remoção de TOG obtidos variando a vazão volumétrica e a diferença de potencial.

Vazão: 200 L.h ⁻¹ ddp: 4 V TOG ₀ = 321 mg.L ⁻¹		Vazão: 200 L.h ⁻¹ ddp: 5 V TOG ₀ = 235 mg.L ⁻¹		Vazão: 100 L.h ⁻¹ ddp: 4 V TOG ₀ = 270 mg.L ⁻¹		Vazão: 100 L.h ⁻¹ ddp: 5 V TOG ₀ = 234 mg.L ⁻¹	
Tempo (min)	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG
5	157	162	181	118			
10	101	121	154	86			
15	101	64	83	44			
20	102	60	85	42			
30	92	40	60	22			
40	101	34	37	9			
60	80	15	22	7			

A Tabela A2 são apresentados os valores brutos da remoção de TOG obtidos para a vazão volumétrica e diferença de potencial para o ponto central com concentrações iniciais de 146 mg L⁻¹, 151 mg L⁻¹ e 367 mg L⁻¹.

Tabela A2 - Dados experimentais da remoção de TOG obtidos para o ponto central.

Vazão: 150 L h ⁻¹			
ddp: 4,5 V			
TOG ₀ =146 mg L ⁻¹		TOG ₀ =151 mg L ⁻¹	TOG ₀ = 367 mg L ⁻¹
Tempo (min)	TOG	TOG	TOG
5	126	142	191
10	143	122	154
15	143	63	86
20	118	67	72
30	105	55	61
40	99	50	42
60	17	26	38

No Reator PFER

Variação da Concentração de TOG em Função do Tempo

Os valores brutos da remoção de TOG, valores obtidos através de alíquotas retiradas no ponto localizado na base do reator PFER próximo a “colmeia” dos eletrodos, encontram-se nas Tabelas A3 e A4.

Tabela A3 - Dados experimentais da remoção de TOG obtidos variando a vazão volumétrica e a diferença de potencial.

Vazão: 200 L.h ⁻¹ ddp: 4 V		Vazão: 200 L.h ⁻¹ ddp: 5 V		Vazão: 100 L.h ⁻¹ ddp: 4 V		Vazão: 100 L.h ⁻¹ ddp: 5 V	
TOG ₀ = 321 mg.L ⁻¹		TOG ₀ =235 mg.L ⁻¹		TOG ₀ =270 mg.L ⁻¹		TOG ₀ =234 mg.L ⁻¹	
Tempo (min)	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG	TOG
5	118	114	161	85			
10	101	89	102	53			
15	98	68	97	22			
20	83	48	46	19			
30	83	30	88	1			
40	83	14	32	1			
60	50	17	26	1			

Tabela A4 - Dados experimentais da remoção de TOG obtidos para o ponto central.

Vazão: 150 L.h ⁻¹ ddp: 4,5 V			
TOG ₀ =146 mg.L ⁻¹		TOG ₀ =151 mg.L ⁻¹	
TOG ₀ =367 mg.L ⁻¹			
Tempo (min)	TOG	TOG	TOG
5	91	134	121
10	83	102	131
15	82	98	130
20	82	64	42
30	50	31	39
40	45	27	35
60	19	16	34

Planejamento Estatístico para o reator PFER

Os dados do ponto de coleta do reator de eletroflotação PFER também apresentam uma boa correlação entre as variáveis do experimento, mediante a Tabela A5.

Tabela A5 - Estimativa de efeito dos dados estatísticos do ponto de coleta do reator PFER

R-sqr=0,85496	Efeito	Estimativa do Erro	P
Média/ Interc.	90,60571	0,976814	0,000003
Vazão (1)	-6,38500	2,584408	0,090018
ddp (2)	8,78500	2,584408	0,042485
(1)x(2)	-0,41500	2,584408	0,882629

Na Figura A4 apesar dos valores observados para o ponto de coleta do reator PFER, apresentar uma diferença considerável com os valores preditos, ainda assim estes têm correlação com a linha de tendência. O comportamento do gráfico de Pareto para o reator PFER está apresentado na Figura A5 onde, pode-se observar que a variável significativa é a diferença de potencial.

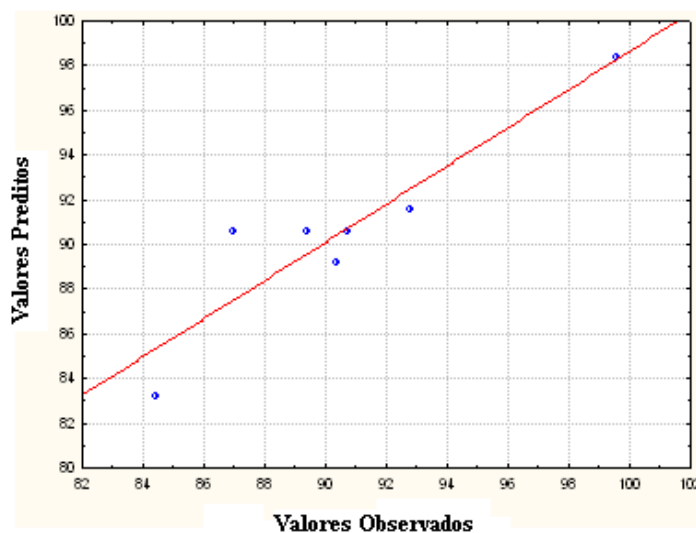


Figura A4: Valores preditos e valores observados do percentual de remoção do TOG referente ao ponto de coleta no reator PFER.

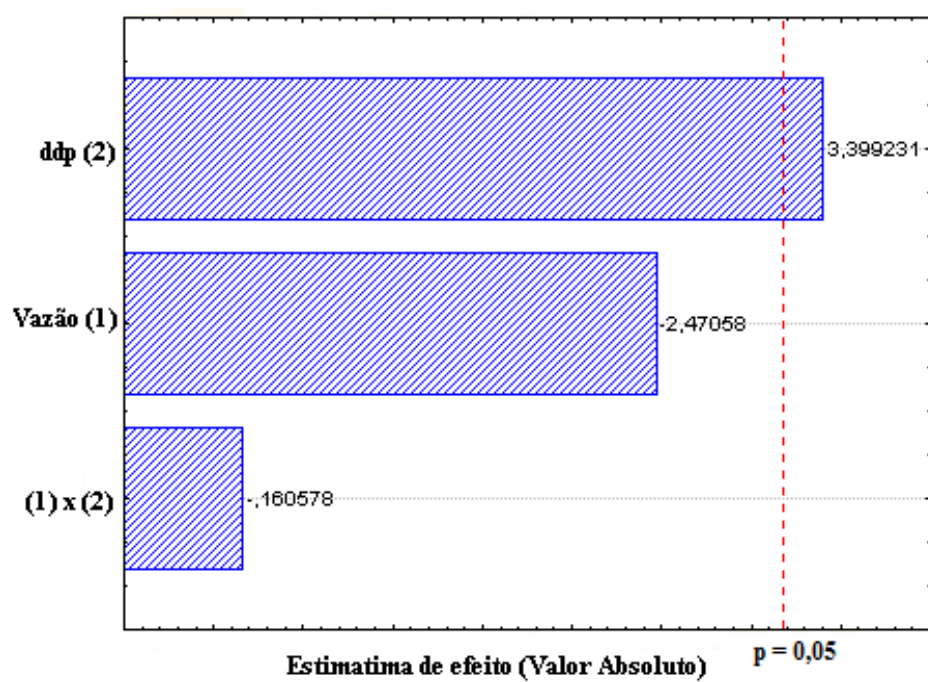


Figura A5: Gráfico de Pareto, mostrando a confiabilidade dos dados obtidos experimentalmente.

A curva de superfície na Figura A6.

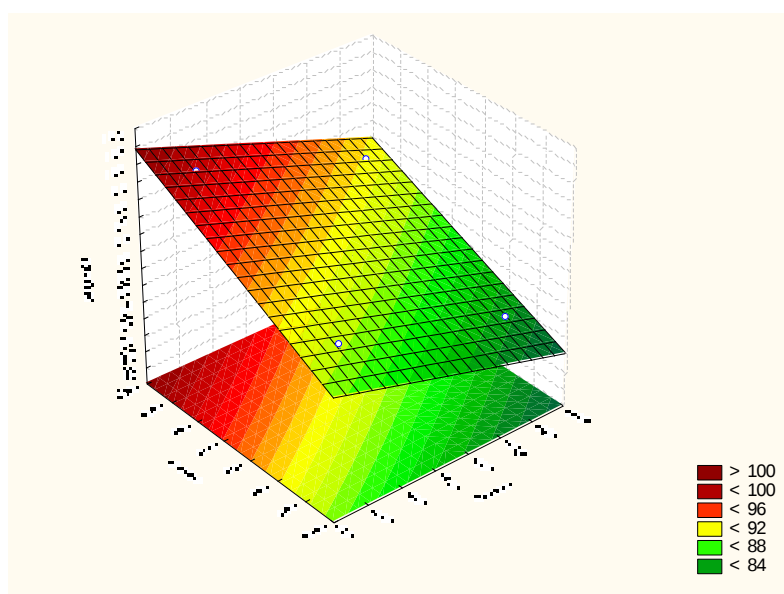


Figura A6: Curva de superfície do ponto central para a remoção do percentual de TOG no reator PFER.

Dados experimentais processo combinado com eletroflotação/Fenton para o reator PFER.

Tabela A6 – Condições experimentais para cada experimento.

Experimento	ddp (V)	Vazão volumétrica (L. h ⁻¹)	Razão molar [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]
1	5	100	2:1
2	4,5	150	4:1
3	4	200	2:1
4	4	100	2:1
5	5	200	6:1
6	4	200	6:1
7	4,5	150	4:1
8	5	100	6:1
9	5	200	2:1
10	4	100	6:1
11	4,5	150	4:1
12	4,5	150	4:1

Tabela A7- Resultados do 1º,2º, 3º,4º,5º,6º experimentos da eletroflotação/Fenton, com respectivos TOG inicial.

Tempo (min)	TOG (mg.L ⁻¹) 1º Experimento	TOG (mg.L ⁻¹) 2º Experimento	TOG (mg.L ⁻¹) 3º Experimento	TOG (mg.L ⁻¹) 4º Experimento	TOG (mg.L ⁻¹) 5º Experimento	TOG (mg.L ⁻¹) 6º Experimento
0	430	564	334	238	367	285
3	225	379	144	109	272	
6	85	285	125	63	163	119
10	111	242	74	48	127	70
15	89	220	89	41	111	70
20	62	130	85	48	93	69
30	78	97	127	3	113	19
45	39	53	40	75	80	16
60	19	40	101	4	36	28

Tabela A8 – Resultados do 7°, 8°, 9°, 10°, 11°, 12° experimentos da eletroflotação/Fenton, com respectivos TOG inicial.

Tempo (min)	TOG 7° Experimento	TOG 8° Experimento	TOG 9° Experimento	TOG 10° Experimento	TOG 11° Experimento	TOG 12° Experimento
0	429	460	520	682	672	427
3	168	167	117	206	163	239
6	173	84	115	130	64	138
10	150	61	117	90	29	82
15	73	52	98	75	20	57
20	64	38	54	69	34	46
30	70	23	38	49	15	32
45	57	15	25	35	10	37
60	30	15	23	28	19	24

Podemos observar através das Figura A7 a A18 a variação da taxa de remoção do TOG em função do tempo, na saída do reator PFER para cada experimento.

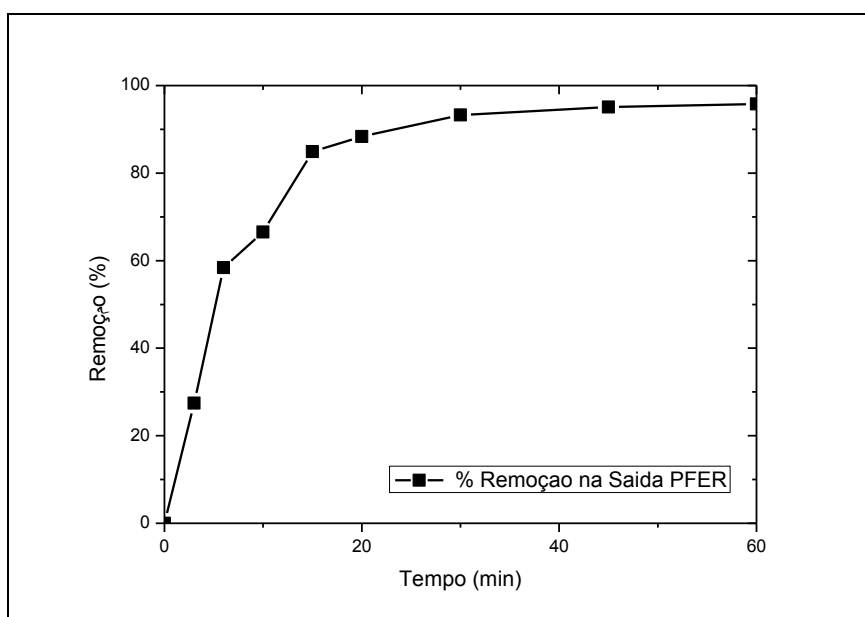


Figura A7: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 1º experimento, na saída do reator PFER.

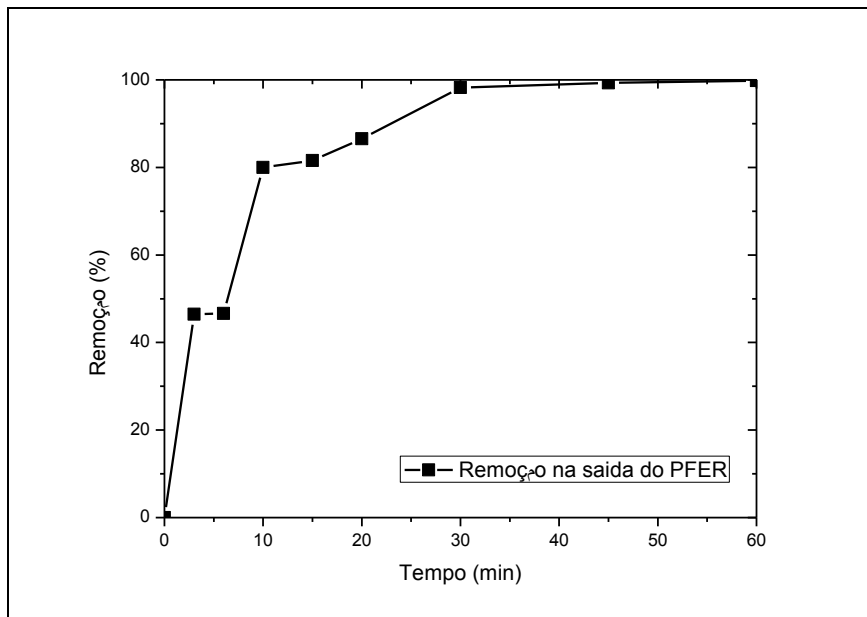


Figura A8: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 2º experimento na saída do reator PFER.

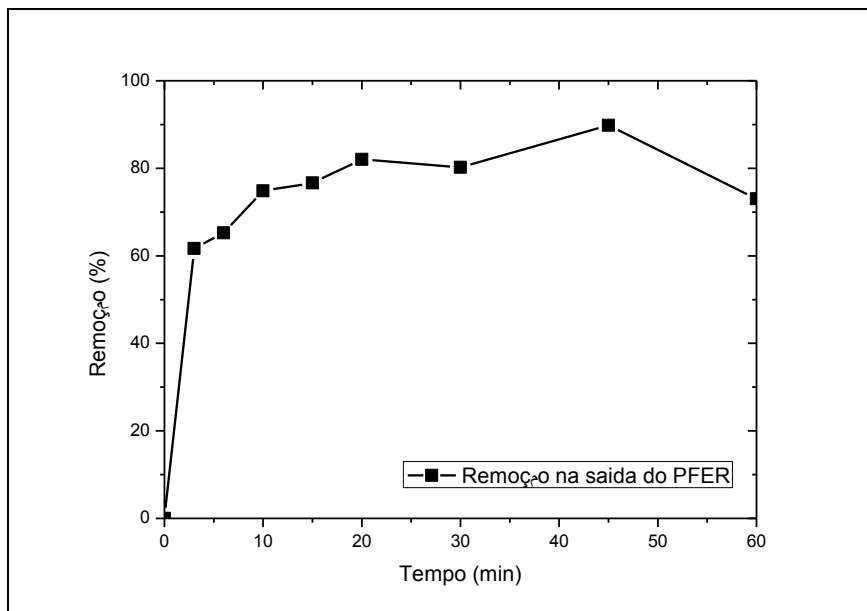


Figura A9: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 3º experimento, nos diferentes pontos de coleta no reator.

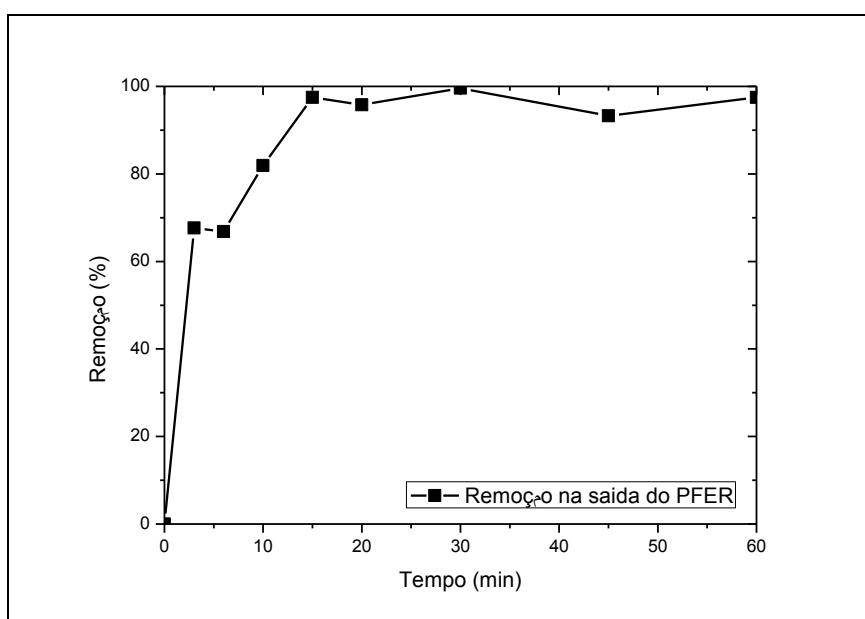


Figura A10: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 4º experimento na saída do reator PFER.

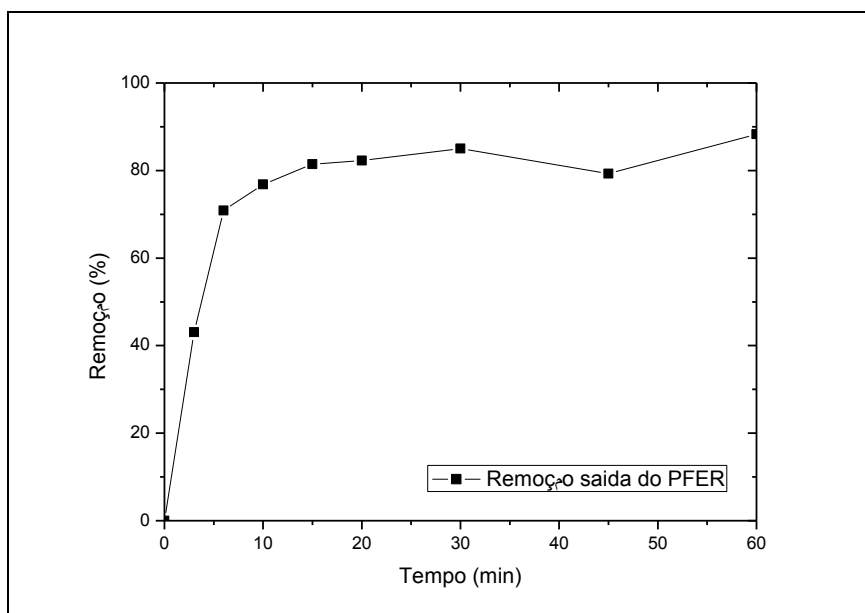


Figura A11: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 5º experimento na saída do reator PFER.

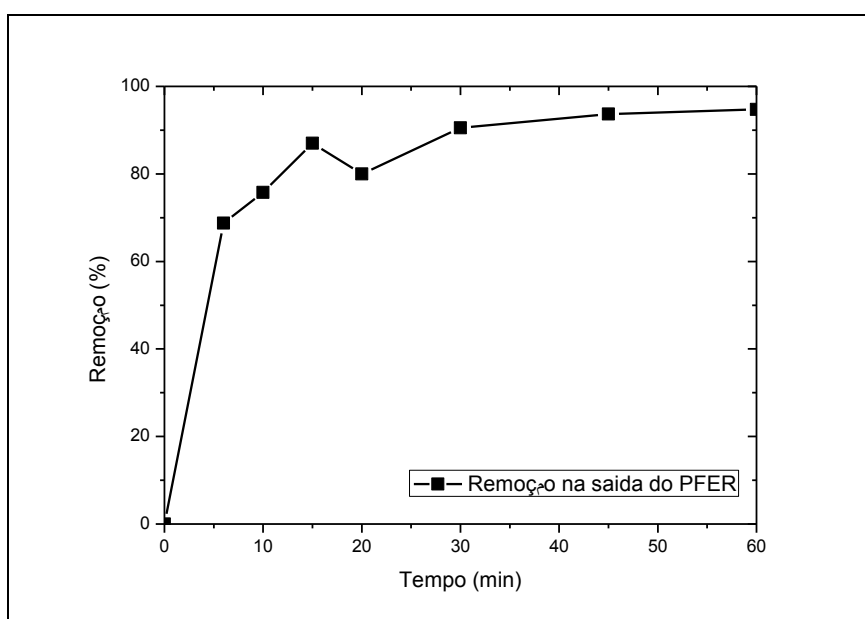


Figura A12: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 6º experimento na saída do reator PFER.

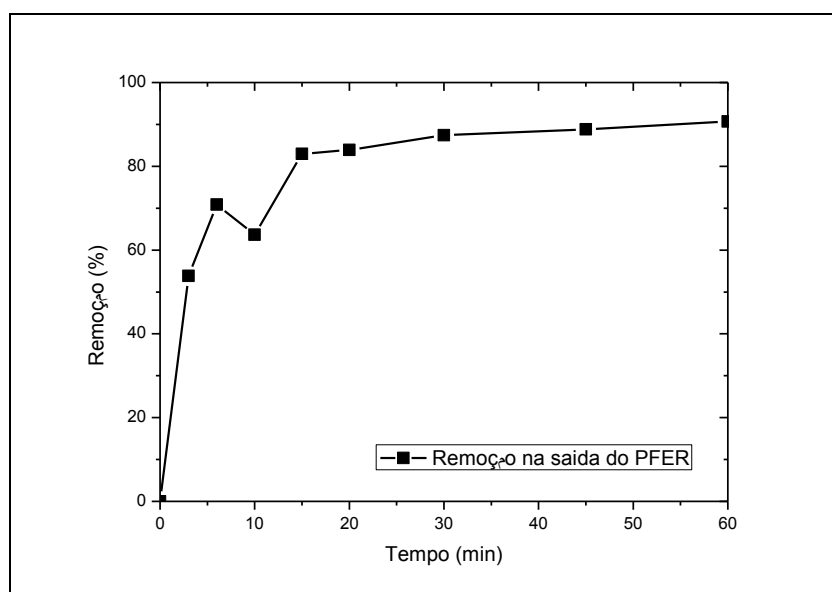


Figura A13: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 7º experimento, nos diferentes pontos de coleta no reator.

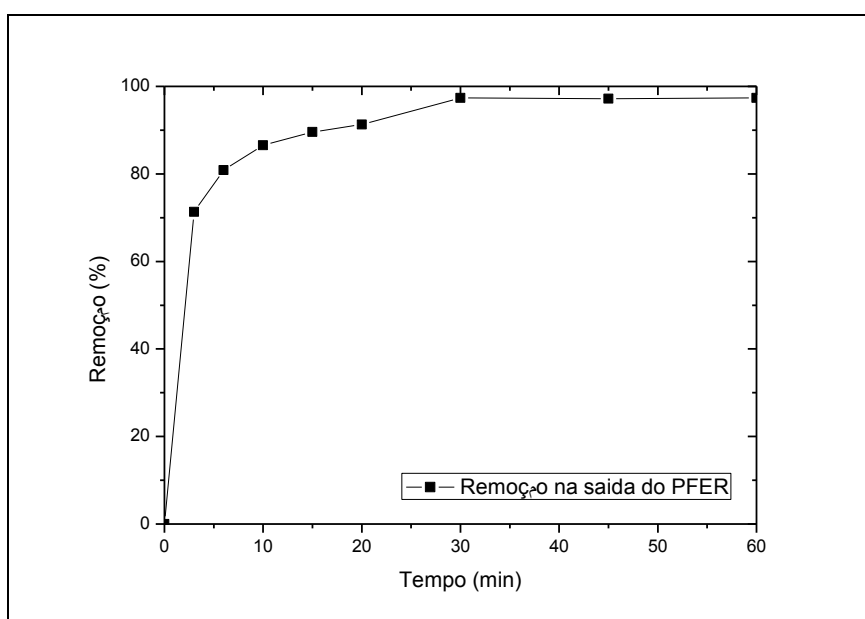


Figura A14: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 8º experimento na saída do reator PFER.

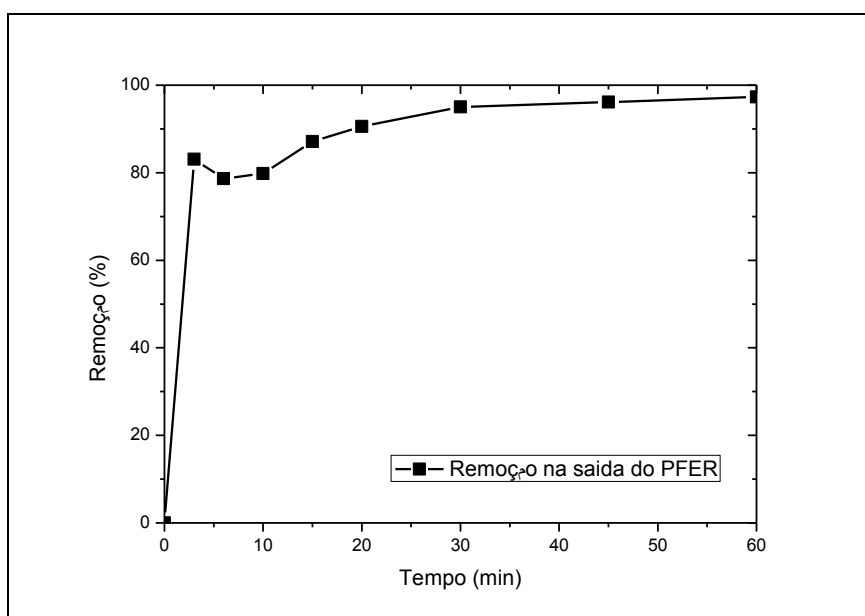


Figura A15: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 9º experimento na saída do reator PFER.

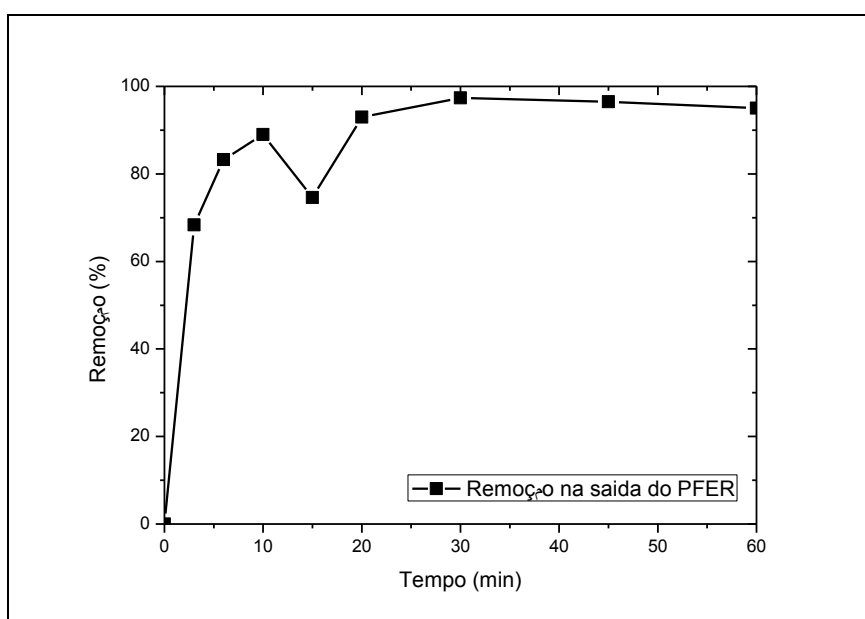


Figura A16: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 10º experimento na saída do reator PFER.

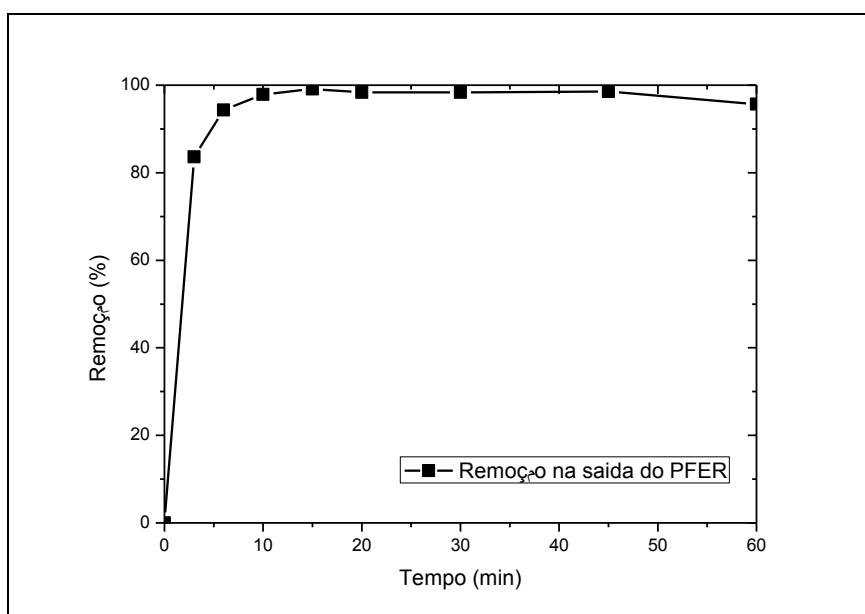


Figura A17: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 11º experimento na saída do reator PFER.

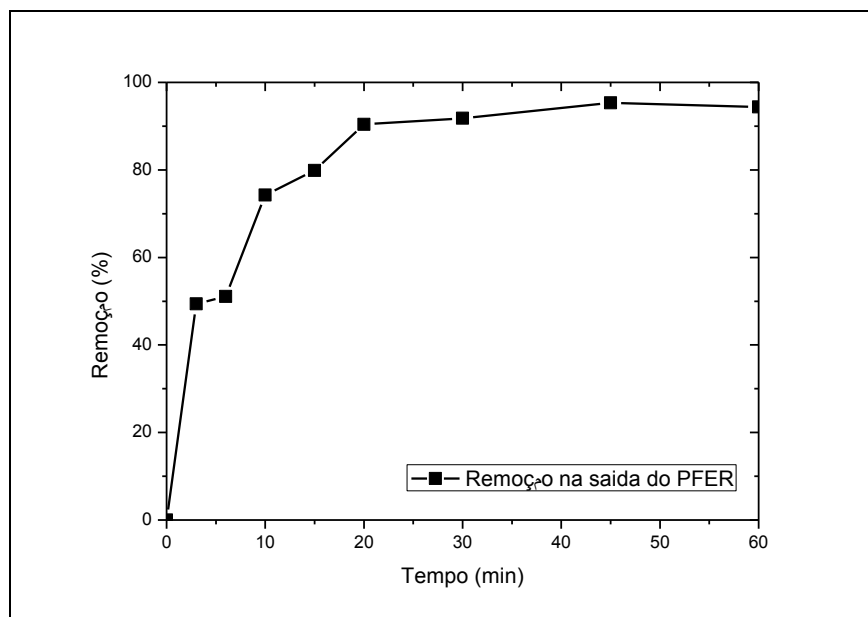


Figura A18: Variação da remoção do TOG com o tempo de reação do 12º experimento na saída do reator PFER.

ANEXO III

Variação do pH em função do tempo para o processo combinado com Eletroflotação/Fenton.

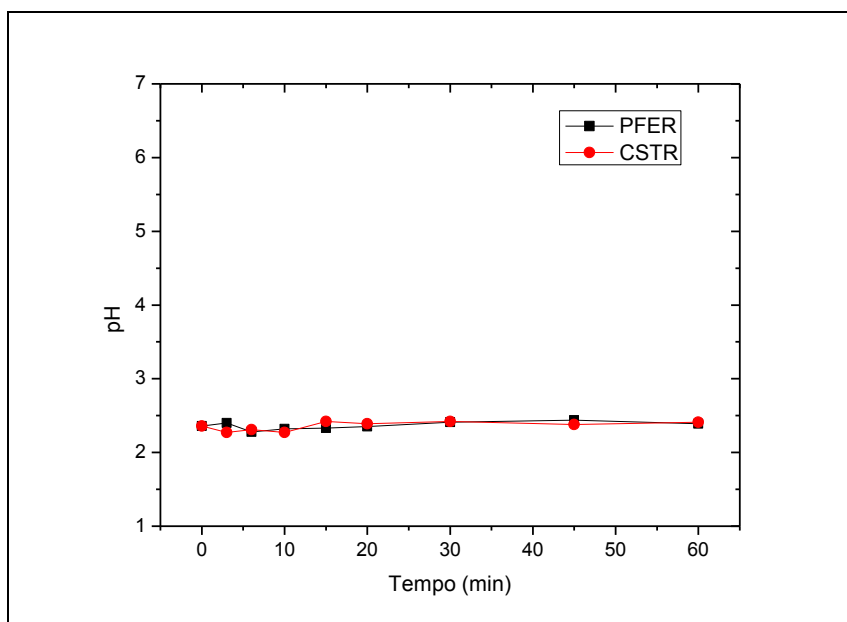


Figura A19 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 5,0 V, uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 2:1.

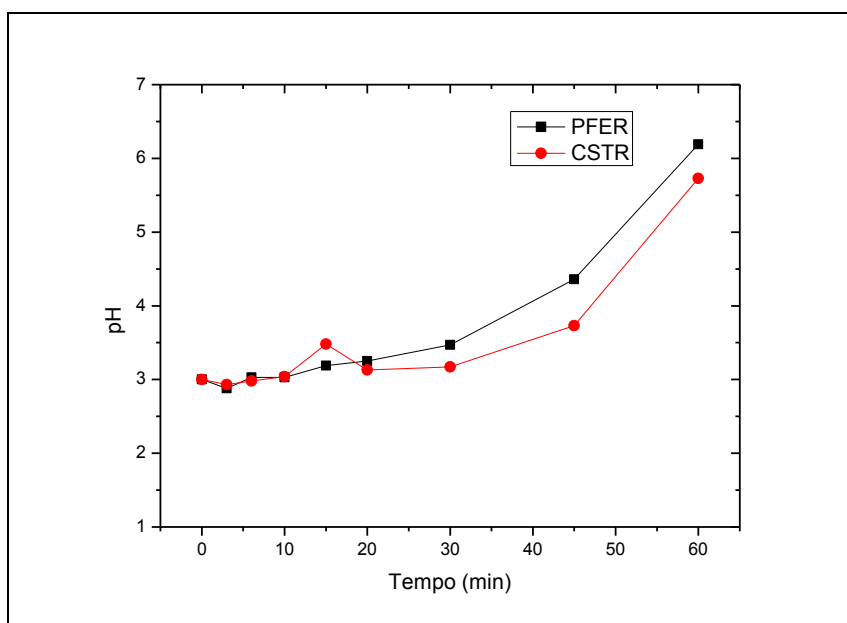


Figura A20 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,5 V, uma vazão volumétrica de 150 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺]

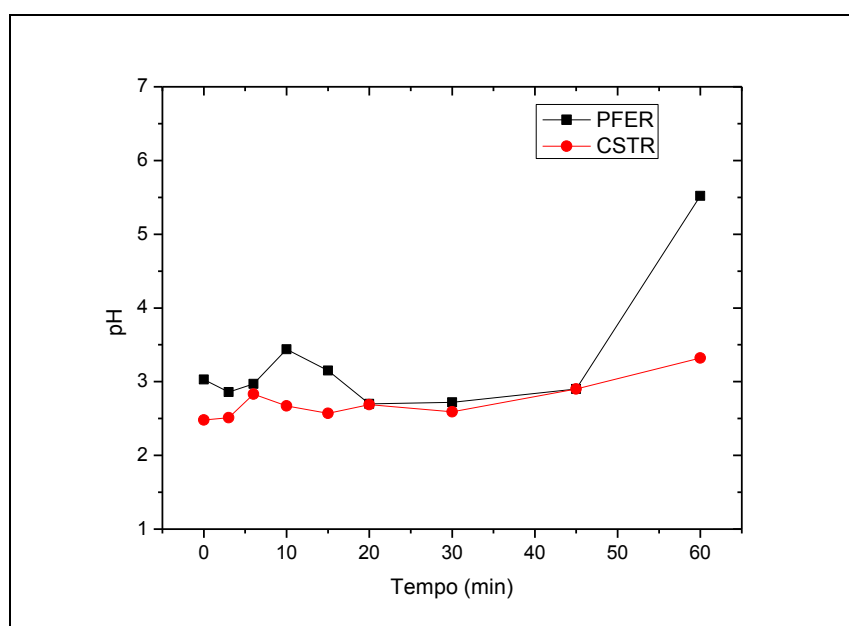


Figura A21 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,0 V, uma vazão volumétrica de 200 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 2:1.

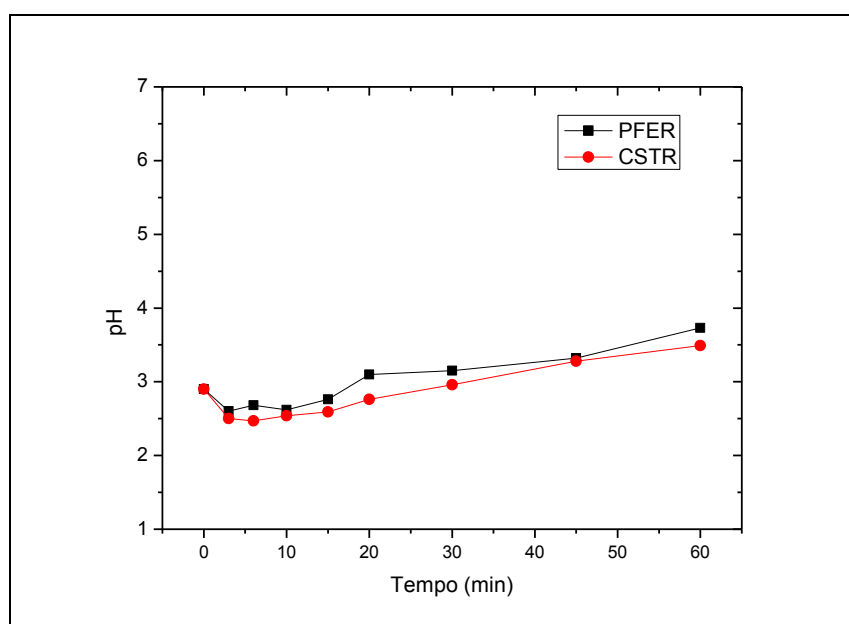


Figura A22 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,0 V, uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 2:1.

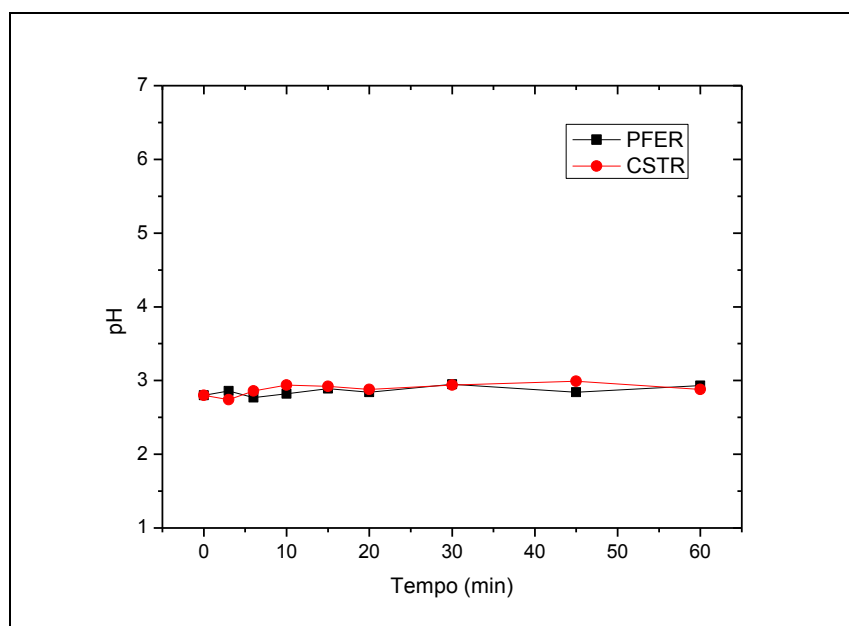


Figura A23 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 5,0 V, uma vazão volumétrica de 200 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6:1.

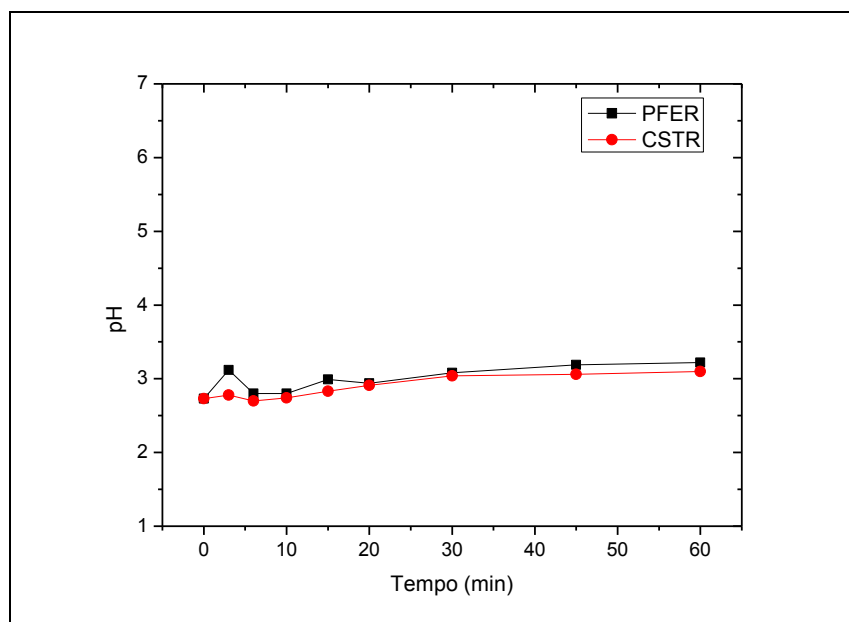


Figura A24 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,0 V, uma vazão volumétrica de 200 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6:1.

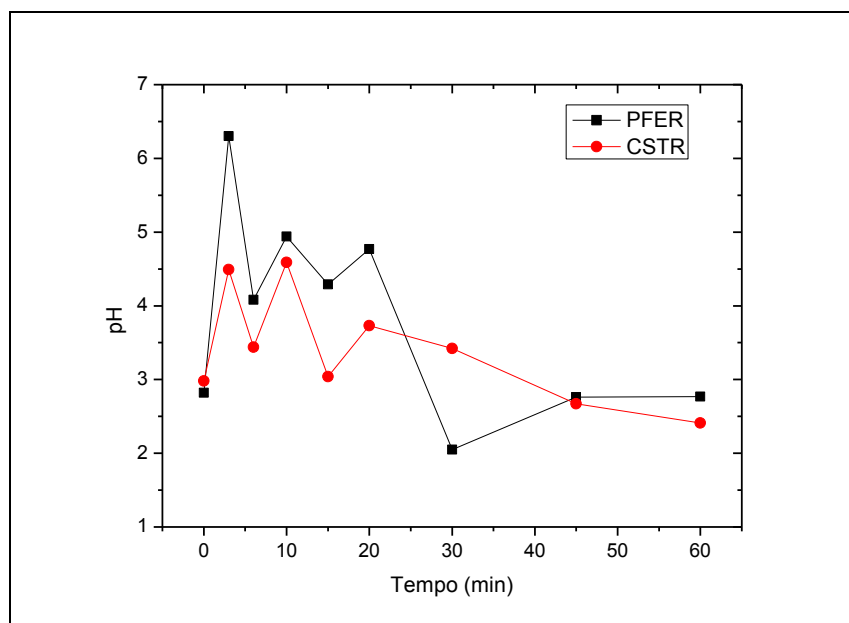


Figura A25 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,5 V, uma vazão volumétrica de 150 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 4:1.

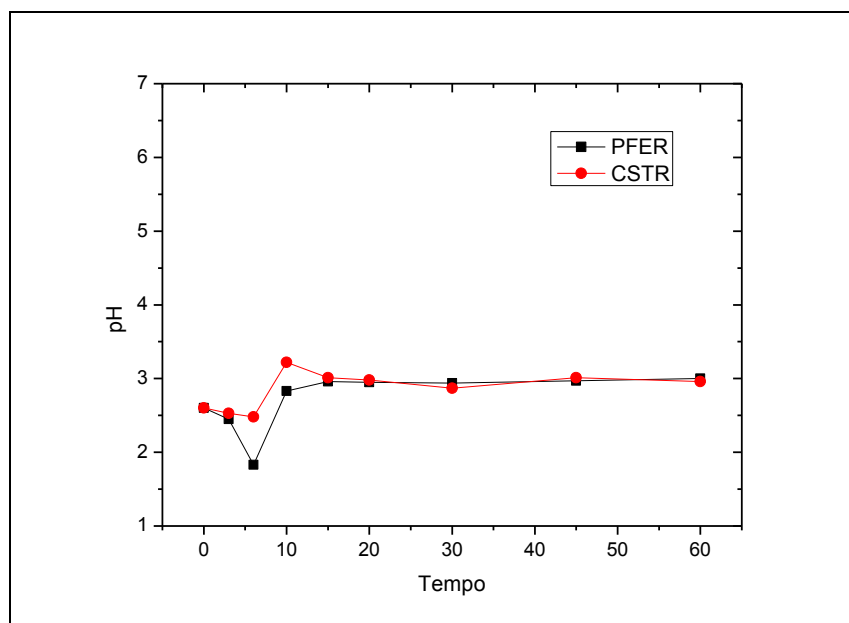


Figura A26 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 5,0 V, uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6:1.

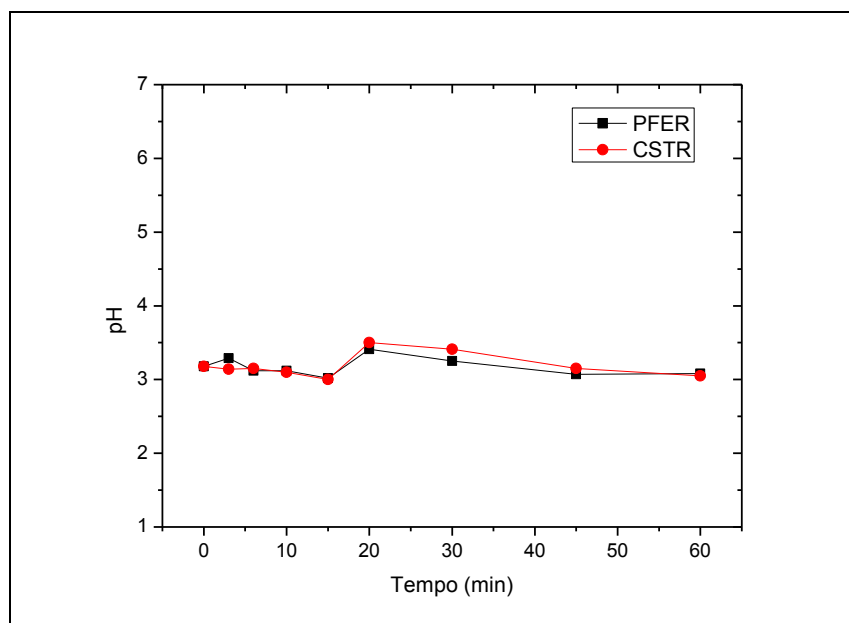


Figura A27 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 5,0 V, uma vazão volumétrica de 200 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 2:1.

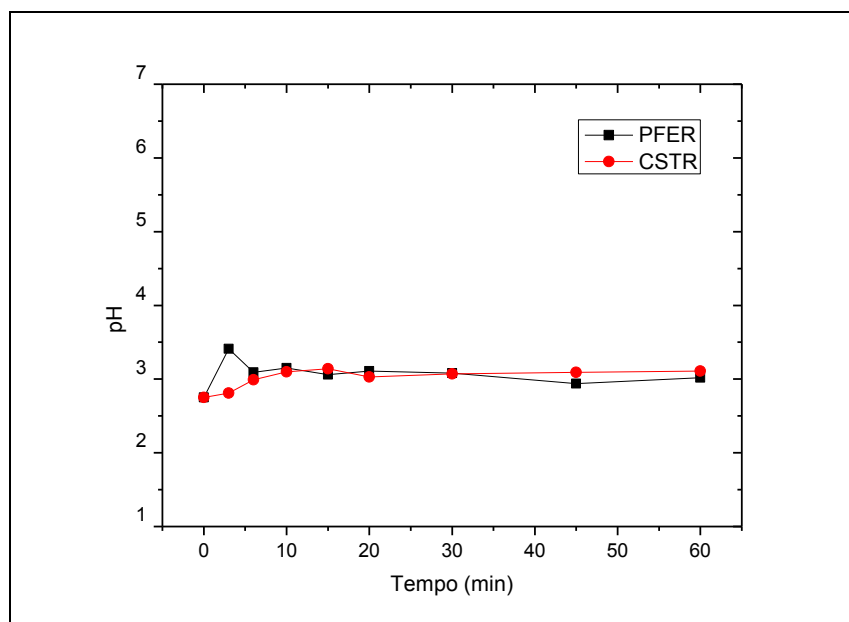


Figura A28 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,0 V, uma vazão volumétrica de 100 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 6:1.

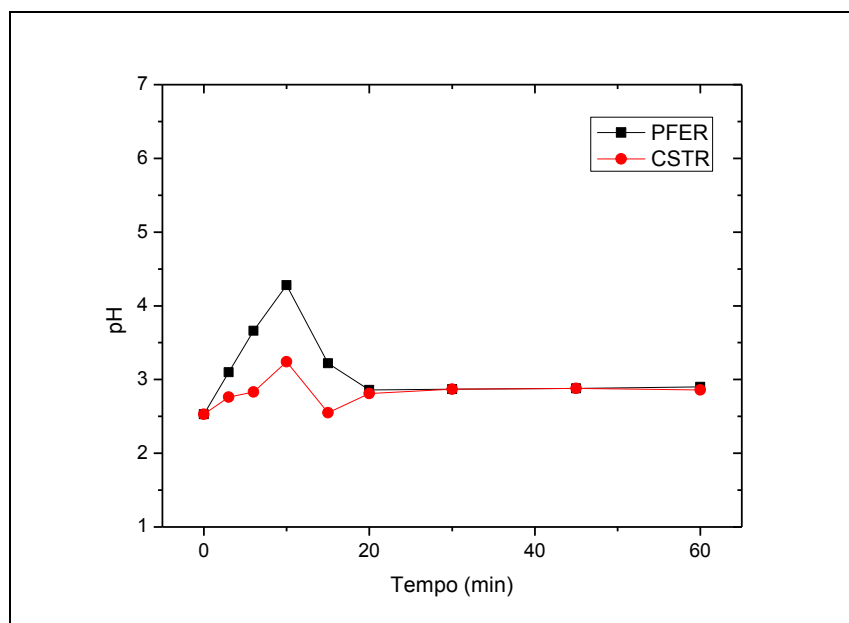


Figura A29 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,5 V, uma vazão volumétrica de 150 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 4:1.

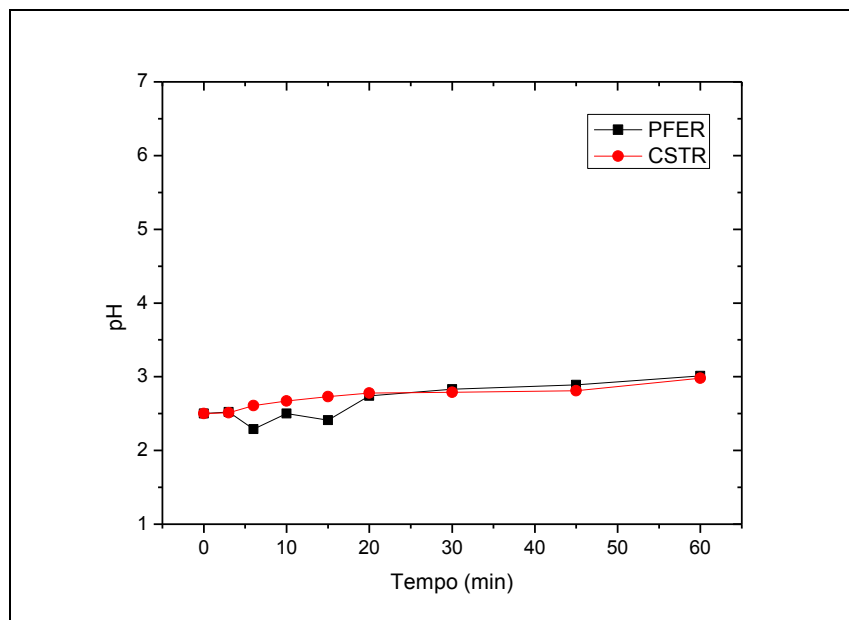


Figura A30 – Variação do pH em função do tempo no processo de eletroflotação/Fenton, aplicando-se uma ddp de 4,5 V, uma vazão volumétrica de 150 L h⁻¹ e uma razão de [H₂O₂]/[Fe²⁺] de 4:1.