

Thyara Campos Martins Nonato

**INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E
FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE PARA O
TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Luiz Sens

Coorientador: Prof. Dr. Ramon Lucas Dalsasso

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nonato, Thyara Campos Martins
Integração dos processos de eletroflotação e filtração
granular descendente para o tratamento de água de produção
de petróleo / Thyara Campos Martins Nonato ; orientador,
Maurício Luiz Sens ; coorientador, Ramon Lucas Dalsasso. -
Florianópolis, SC, 2017.
156 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental.

Inclui referências

1. Engenharia Ambiental. 2. Tratamento de efluentes. 3.
Eletroflotação. 4. Filtração granular descendente. 5. Óleos e
Graxas. I. Sens, Maurício Luiz. II. Dalsasso, Ramon Lucas.
III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Thyara Campos Martins Nonato

**INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E
FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE PARA O
TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE
PETRÓLEO**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Ambiental”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Florianópolis, 07 de março de 2017.

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Maurício L. Sens, Dr.
(Orientador)

Prof. Paulo B. Filho, Dr.
(Membro interno)

Prof.^a Maria E. N. Hassemer,
Dr.^a (Membro interno)

Renata Iza Mondardo, Dr.^a.
(Membro externo)

Prof. Pablo H. Sezerino, Dr.
(Membro interno)

Prof. Everton Skoronski, Dr.
(Membro externo)

Dedico essa tese primeiramente a Deus e agradeço por Ele ter me iluminado e me dado disposição e perseverança para enfrentar mais esse desafio.

Dedico a minha mãe Fátima, a minha irmã Juliana e ao meu esposo Bruno, por sempre acreditarem em mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu Deus, motivo da minha existência, autor e consumidor da minha fé, meu porto seguro nos momentos difíceis. Obrigada por ter me concedido esta bênção! Toda glória seja Tua!

Ao Bruno, meu esposo e companheiro, pelo amor, cuidado, força, por estar ao meu lado em todos os momentos e por ter aguentado os meus diferentes humores ao longo dessa trajetória.

Aos meus pais, Fátima e Hélio, pela educação, amor e por sempre acreditarem em mim, me apoiando em todas as decisões.

A minha irmã Juliana, pelo amor, apoio e pelas orações para que eu pudesse concluir esse trabalho.

A minha sobrinha Sofia, que mesmo de longe alegra os meus dias.

Aos meus irmãos em Cristo, Liliane, Diego, Fernanda e Leonardo, pelas palavras de ânimo, sempre me lembrando das promessas de Deus e pelas orações.

Ao meu orientador, professor Maurício Luiz Sens, pela oportunidade concedida, pelos conhecimentos transmitidos, confiança e paciência.

Ao meu coorientador, professor Ramon Lucas Dalsasso, pela contribuição no desenvolvimento desse trabalho.

Ao João Renato Strelau, colaborador do Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), pelo conhecimento técnico repassado e pelas opiniões dadas.

A Elaine, colaboradora do LIMA, por todo auxílio prestado.

Ao Engenheiro Edevaldo pelo auxílio na montagem do reator eletroquímico.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Alcione, Bruno, Carolina, Fernando, Juliana, Laura, Marcelo, Márcio, Renata, Tiago B., Tiago G.

Aos estagiários que passaram pelo Laboratório: William, Aloísio, Arthur, Julia, Fernanda, Leonardo, Giselle, Emeline, Jéssica, André, Karoline.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado.

E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão desse trabalho.

RESUMO

Um dos principais problemas enfrentado pela indústria petrolífera está relacionado à quantidade de água de produção gerada durante o processo de extração de petróleo e, conseqüentemente, a destinação final deste efluente, o qual deve passar por processos de tratamento visando atender as especificações para descarte nos oceanos ou injeção em poços de petróleo. Dessa forma, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a eficiência da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente no tratamento de água de produção de petróleo, utilizando para isso um efluente simulado preparado pela mistura de água de torneira, óleo lubrificante e NaCl. Para este fim, primeiramente foram estudados em sistema piloto, os efeitos das variáveis operacionais: taxa de escoamento do efluente, densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl para a otimização do processo de eletroflotação e, posteriormente, foi estudada a integração dos processos. O desempenho do sistema piloto foi determinado por meio da redução do teor de óleos e graxas (TOG) do efluente tratado. De acordo com os resultados obtidos, o processo de eletroflotação teve o seu melhor desempenho com uma taxa de escoamento do efluente de $62,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de $80,0 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1} . Nessas condições, o processo de eletroflotação apresentou uma redução do TOG inicial ($361,88 \text{ mg L}^{-1}$) de mais de 94 % ($20,15 \text{ mg L}^{-1}$) após 180 min de eletrólise. Com a integração dos processos estudados, obteve-se uma redução média do TOG do efluente de mais de 98 % ($6,42 \text{ mg L}^{-1}$) ao longo de 12 h de tratamento, com um consumo energético do reator eletroquímico de $1,47 \text{ kWh m}^{-3}$. Os processos integrados demonstraram ser também eficientes na redução de outros poluentes do efluente, além do TOG. Foram reduzidos 99,88 % de turbidez, 99,12 % de cor aparente, 90 % da absorbância no UV a 254 nm e 40 % de carbono orgânico dissolvido. Esses resultados demonstram a eficiência da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente na redução do TOG do efluente estudado a níveis aceitáveis pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) ($< 29 \text{ mg L}^{-1}$) e encorajam a aplicabilidade dessa tecnologia como um processo de tratamento para a indústria petroquímica.

Palavras-chave: Água de produção de petróleo. Eletroflotação. Filtração. Óleos e graxas. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

One of the main problems faced by the oil industry is related to the amount of produced water generated during the oil extraction process and, consequently, the final destination of this effluent, which must undergo treatment processes in order to meet the specifications for disposal in the oceans or injection into oil wells. Thus, the present research had as objective to evaluate the efficiency of the integration of the processes of electroflotation and down-flow granular filtration in the treatment of water of petroleum production, using a simulated effluent prepared by the mixture of tap water, lubricating oil and NaCl. For this purpose, the effects of the operational variables: effluent flow rate, electric current density and NaCl concentration for the optimization of the electroflotation process were first studied in a pilot system, and the integration of the processes was studied later. The performance of the pilot system was determined by reducing the oils and grease content (OG) of the treated effluent. According to the results obtained, the electroflotation process had its best performance with an effluent flow rate of $62.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, electric current density of 80.0 A m^{-2} and NaCl concentration of 7900 mg L^{-1} . Under these conditions, the electroflotation process showed a reduction of the initial OG (361.88 mg L^{-1}) of more than 94 % (20.15 mg L^{-1}) after 180 min of electrolysis. With the integration of the studied processes, a mean reduction of the OG of the effluent of more than 98 % (6.42 mg L^{-1}) was achieved over a 12 hour treatment, with an energy consumption of the electrochemical reactor of 1.47 kWh m^{-3} . The integrated processes have also been shown to be efficient in reducing other effluent pollutants besides OG. 99.88 % turbidity, 99.12 % apparent color, 90 % UV absorbance at 254 nm and 40 % dissolved organic carbon was reduced. These results demonstrate the efficiency of the integration of the processes of electroflotation and descending granular filtration in reducing the OG of the studied effluent to levels acceptable to the national council of the environment (CONAMA) ($< 29 \text{ mg L}^{-1}$) and encourage the applicability of this technology as a process for the petrochemical industry.

Keywords: Oil production water. Electroflotation. Filtration. Oil and greases. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema do tratamento de água de produção de petróleo convencional.	39
Figura 2.2 - Exemplo esquemático de funcionamento de um hidrociclone.	40
Figura 2.3 - Esquema de um reator monopolar em paralelo para o processo de eletroflotação.	46
Figura 2.4 - Filtração em meio granular.	58
Figura 3.1 - Etapas de tratamentos estudadas.	67
Figura 3.2 - Esquema do sistema piloto utilizado para a análise de expansão da areia durante o processo de retrolavagem.	69
Figura 3.3 - Vista parcial do sistema piloto utilizado para a análise de expansão da areia durante o processo de retrolavagem.	70
Figura 3.4 - Sistema utilizado para o preparo da água de estudo (A) e recirculação do efluente dentro do próprio reservatório (B).	72
Figura 3.5 - Diagrama esquemático do sistema piloto onde ocorreu a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente.	73
Figura 3.6 - Meio filtrante (A) e camada suporte (B) utilizados no filtro granular descendente.	74
Figura 3.7 - Montagem da célula eletroquímica (A) e reator eletroquímico inserido entre as colunas do filtro granular descendente (B).	75
Figura 3.8 - Marcações no filtro da porcentagem de expansão.	80
Figura 4.1 - Gráfico da curva granulométrica da areia utilizada como meio filtrante.	83
Figura 4.2 - Variação da expansão da areia (A) e da perda de carga no meio filtrante (B) em função de diferentes velocidades de aproximação da água.	86
Figura 4.3 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível -1 (70,00 m ³ m ⁻² d ⁻¹) do planejamento experimental).	87
Figura 4.4 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível +1 (130,00 m ³ m ⁻² d ⁻¹) do planejamento experimental).	88
Figura 4.5 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível -1,68 (49,60 m ³ m ⁻² d ⁻¹) e +1,68 (150,40 m ³ m ⁻² d ⁻¹) do planejamento experimental, respectivamente).	88
Figura 4.6 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e	

turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível 0 ($100,00 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental).	89
Figura 4.7- Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (triplicata no nível central do planejamento experimental).	89
Figura 4.8 - Correlação entre os valores observados na redução do TOG e seus valores correspondentes previstos pelo modelo matemático proposto para o tratamento da água de estudo pelo processo de eletroflotação.....	92
Figura 4.9 – Gráfico de Pareto indicando os efeitos estimados dos PORE para a taxa de redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação.....	94
Figura 4.10 - Gráficos de contorno para avaliação da porcentagem de redução do TOG em função da densidade de corrente elétrica e da taxa de escoamento do efluente (A) e em função da concentração de NaCl e da taxa de escoamento do efluente (B).	95
Figura 4.11 – Gráfico dos resultados da média dos valores da porcentagem de redução do TOG da água de estudo durante os 180 min de eletrólise nas condições operacionais ótimas dos PORE (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	98
Figura 4.12 - Sistema piloto operando de forma integrada.	100
Figura 4.13 - Momento no qual a perda de carga máxima no filtro de $0,87 \text{ m}$ foi alcançada.	101
Figura 4.14 – Gráfico da média da triplicata dos valores de redução das concentrações de TOG da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	101
Figura 4.15 – Perda de carga total no meio filtrante em função do tempo de tratamento (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	102
Figura 4.16 – Gráfico da média da triplicata dos valores de cor aparente da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	104
Figura 4.17 - Gráfico da média da triplicata dos valores de turbidez da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de 62	

$\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	105
Figura 4.18 – Gráficos da média da triplicata dos valores de STD (A) e condutividade (B) da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	107
Figura 4.19 – Gráficos da média da triplicata dos valores de COD (A) e da absorbância no UV a 254 nm (B) da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	108
Figura 4.20 – Gráfico da média da triplicata dos valores de temperatura da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	109
Figura 4.21 – Gráfico da média da triplicata dos valores de pH da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	110
Figura 4.22 – Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo bruta (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	112
Figura 4.23 - Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo após o processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).....	112
Figura 4.24 Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo após a filtração granular descendente (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).	113
Figura 4.25 – Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa dos comprimentos de onda de 200 a 500 nm) da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante.	115

Figura 4.26 – Meio filtrante antes (A) e após (B) o processo de
retrolavagem. 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Análise elementar do óleo cru típico - % em peso.	30
Tabela 3.1 - Níveis das variáveis independentes analisadas na otimização do processo de eletroflotação.....	77
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes para a água de estudo.....	78
Tabela 3.3 - Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização da água de estudo bruta e tratada.	81
Tabela 4.1 – Características granulométricas da areia utilizada como meio filtrante.	84
Tabela 4.2 - Resultados do ensaio de expansão da areia utilizada como meio filtrante.	85
Tabela 4.3 – Condições experimentais e resultados do DCCR completo com triplicata no ponto central, para a redução (%) dos valores de TOG da água de estudo utilizando o processo de eletroflotação para 180 min de eletrólise.	91
Tabela 4.4 – Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$). .	93
Tabela 4.5 – Médias das triplicatas dos valores de TOG, cor aparente, turbidez, absorbância no UV a 254 nm, STD e COD da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANOVA	Análise de Variância
APHA	<i>American Public Health Association</i>
BDD	Boro Dopado com Diamante
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
BP	<i>Backpulsing</i>
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Centro Tecnológico
DC	Densidade de Corrente
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional Completo
d _p	Diferença de Potencial
DSA	<i>Dimensional Anodes Stable</i>
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FAI	Flotação por Ar Induzido
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LALP	Laboratório de Águas da Lagoa do Peri
LAPOA	Laboratório de Potabilização das Águas
MRON	Metais Radioativos de Ocorrência Natural
POA	Processos Oxidativos Avançados
PORE	Parâmetros Operacionais do Reator Eletroquímico
TOG	Teor de Óleos e Graxas
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	HIPÓTESE.....	27
1.2	OBJETIVOS	27
1.2.1	Objetivo Geral	27
1.2.2	Objetivos Específicos	27
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1	INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	29
2.2	PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	31
2.2.1	Água de Produção de Petróleo	31
2.2.2	Teores de Óleos e Graxas	34
2.2.3	Minerais Dissolvidos da Formação	35
2.2.4	Sólidos da Produção	36
2.2.5	Compostos Químicos Residuais da Produção	36
2.2.6	Gases Dissolvidos	36
2.3	IMPACTO AMBIENTAL E LEGISLAÇÃO	36
2.4	TRATAMENTO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO	38
2.4.1	Tratamentos Convencionais	38
2.4.2	Tratamentos Não Convencionais	41
2.4.2.1	Eletroflotação.....	41
2.4.2.1.1	<i>Reações envolvidas no processo de eletroflotação</i>	44
2.4.2.1.2	<i>Reator de eletroflotação</i>	45
2.4.2.1.3	<i>Variáveis que influenciam no processo de eletroflotação</i>	47
2.4.2.1.4	<i>Eletrodos do tipo DSA[®]</i>	51
2.4.2.1.5	<i>Vantagens e desvantagens da eletroflotação</i>	53
2.4.2.1.6	<i>Eletroflotação no tratamento de água de produção de petróleo</i>	54
2.4.2.2	Filtração.....	56
2.4.2.2.1	<i>Filtração em meio granular</i>	57

2.4.2.2.2	<i>Limpeza do meio filtrante</i>	61
2.4.2.2.3	<i>Filtração no tratamento da água de produção de petróleo</i>	62
2.4.2.3	Processo Integrado.....	63
3	MATERIAIS E MÉTODOS	67
3.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	67
3.1.1	Ensaio preliminar	68
3.1.1.1	Análise granulométrica.....	68
3.1.1.2	Ensaio de porosidade.....	68
3.1.1.3	Ensaio de expansão.....	68
3.2	ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO SINTÉTICA.....	71
3.2.1	Composição da água de produção de petróleo sintética	71
3.2.2	Preparo da água de estudo	71
3.3	SISTEMA PILOTO	72
3.3.1	Filtro granular descendente	74
3.3.2	Reator eletroquímico	74
3.3.3	Funcionamento do sistema piloto	75
3.4	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO.....	76
3.4.1	Planejamento experimental e análise estatística	77
3.4.2	Ensaio experimental para confirmação dos resultados obtidos por meio da análise estatística	78
3.5	INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE	79
3.5.1	Limpeza do meio filtrante	80
3.5.1.1	Retrolavagem.....	80
3.6	PROCEDIMENTO ANALÍTICO	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES	83
4.1.1	Análise granulométrica	83
4.1.2	Ensaio de porosidade	84

4.1.3	Ensaio de expansão.....	85
4.2	RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO.....	87
4.2.1	Análise estatística dos resultados do processo de eletroflotação.....	91
4.2.2	Resultados dos ensaios experimentais para a confirmação dos resultados obtidos por meio da análise estatística.....	98
4.3	RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE.....	100
4.3.1	Resultados das análises complementares	104
4.3.1.1	Resultados das análises de cor aparente e turbidez.....	104
4.3.1.2	Análises de STD e condutividade.....	106
4.3.1.3	Análises de COD e absorbância no UV a 254 nm.....	108
4.3.1.4	Análise de temperatura.....	109
4.3.1.5	Análise de pH.....	110
4.3.1.6	Absorção na região do ultravioleta-visível.....	111
4.3.2	Resultados da limpeza do meio filtrante.....	114
4.3.2.1	Retrolavagem.....	114
5	CONCLUSÕES.....	117
6	RECOMENDAÇÕES.....	119
	REFERÊNCIAS.....	121
	APÊNDICE.....	137

1 INTRODUÇÃO

Nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água de produção que consiste de água de formação (água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo) e água de injeção (água injetada no reservatório para o aumento da produção) (OGP, 2005).

Essas águas de produção contêm contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados e aditivos químicos. Dentre as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água de produção, destacam-se os compostos aromáticos, tais como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, isômeros de xileno e fenóis (RAMALHO et al., 2010; YAVUZ et al., 2010; ROCHA et al., 2012). Contêm ainda alta salinidade, sólidos suspensos, matéria orgânica insolúvel e solúvel, óleo em suspensão e/ou emulsionado e por vezes radioatividade, o que as tornam um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido.

Segundo a Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (OGP, 2005), o volume de água produzida em um campo maduro pode exceder 10 vezes o volume de óleo produzido. Diante dessa magnitude, a disposição final dessa água torna-se importante, seja por razões operacionais ou ambientais.

Dessa forma, a água de produção, considerada como um efluente a ser descartado, terá de passar por tratamentos eficazes de modo a se enquadrar na legislação vigente, tendo em vista o seu destino final. Se for injetada ou tiver outra reutilização, precisará ser tratada de modo a atingir os padrões necessários ao processo em que será utilizada.

Para uma correta compreensão desse processo, é necessário conhecer as características da água de produção que será submetida à aplicação dos tratamentos. Com base nesse estudo, será decidido qual a alternativa ou sistema mais adequado de acordo com as características encontradas, bem como a previsão de êxito.

Nos últimos anos, diferentes processos têm sido utilizados para o tratamento da água de produção, como exemplo, pode-se citar a flotação a ar, coalescedores de leito, separadores gravitacionais, hidrociclones, osmose reversa, processos oxidativos avançados (POA) e adsorção. Esses processos, entretanto, apresentam limitações operacionais, tais como: elevado tempo de residência requerido, geração de gases tóxicos, transferência de fase do poluente, produção de lodo residual, seletividade na oxidação de compostos refratários, demanda por grande área territorial, baixa eficiência, dentre outras limitações (DA SILVA et

al., 2013).

Em virtude disso, um processo que vem sendo muito estudado é o eletroquímico, no qual as substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente são removidas ou transformadas, por meio de reações de oxido-redução, em substâncias menos tóxicas (BAGOTSKY, 2006).

Porém, a aplicação da tecnologia eletroquímica sempre foi limitada pela estabilidade do material eletrodico e suas propriedades eletroquímicas. No entanto, um grande avanço ocorreu nesta área na década de 1970 com o desenvolvimento do ânodo dimensionalmente estável, DSA (*Dimensionally Stable Anodes*), que proporcionam uma ampla aplicação sem o desgaste dos eletrodos (TRASATTI, 2000). Os DSA apresentam excelentes propriedades eletroquímicas o que tem incentivado estudos sobre a aplicação desses materiais no tratamento de efluentes e águas industriais (RAMALHO et al., 2010; BAGASTYO et al., 2011; DA SILVA et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2014; MEDEL et al., 2015; TAVARES et al., 2016).

Essa tecnologia possibilita ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas de tratamento físico-químicos tradicionais, pois utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação (KATAL & PAHLAVANZADEH, 2011).

Outro processo que tem sido amplamente estudado para o tratamento de água de produção é a filtração. Porém, tratamentos bem-sucedidos de água de produção geralmente requerem operações de pré-tratamentos, na qual diferentes contaminantes são removidos (ÇAKMAKCI et al., 2008).

Dentre as técnicas de separação mais investigadas para a remoção de óleos, graxas e sólidos suspensos estão a filtração em leito granular e em meio rígido e a microfiltração tangencial em meio cerâmico (CAMPOS et al., 2000; ÇAKMAKCI et al., 2008; EBRAHIMI et al., 2012; PIEMONTE et al., 2015). Contudo o desenvolvimento de novas tecnologias ou ainda o aperfeiçoamento das tecnologias existentes é de extrema importância para que a indústria de petróleo continue a se expandir, sem gerar grandes impactos ao meio ambiente.

Nesse contexto, observa-se que algumas tecnologias vêm sendo desenvolvidas para tentar solucionar o problema da disposição final da água de produção. Porém, em função da sua complexidade é sugerido que sejam estudadas propostas de tratamentos, incluindo a combinação de tratamentos físicos e/ou químicos e biológicos. Tais processos combinados podem reduzir o consumo de energia e aumentar a eficiência de purificação, mostrando-se uma alternativa interessante, no que tange ao atendimento das exigências ambientais.

Em virtude disso, buscou-se desenvolver uma nova tecnologia integrando os processos de eletroflotação e filtração granular descendente em um único sistema de tratamento. Visto que a eletroflotação é conhecida pela sua boa eficiência em remoção de óleos e graxas de água de produção (GARGOURI et al., 2014; DERMENTZIS et al., 2014; DOS SANTOS et al., 2014), inseriu-se o processo de filtração granular descendente no mesmo sistema com o intuito de aumentar o percentual de redução do óleo residual presente na água de produção após o tratamento eletroquímico.

Dessa forma, a presente pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de avaliar a eficiência da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente na taxa de redução da concentração do teor de óleos e graxas (TOG) presente na água de produção de petróleo sintética.

1.1 HIPÓTESE

O tratamento da água de produção de petróleo sintética, por meio da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente é eficiente na taxa de redução da concentração do TOG presente no efluente, a níveis aceitáveis para lançamento em corpos hídricos de acordo com as Resoluções 357/05, 393/07 e 430/11 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar em escala piloto a eficiência da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente na taxa de redução da concentração do TOG presente na água de produção de petróleo sintética, visando o descarte do efluente tratado nos oceanos.

1.2.2 Objetivos Específicos

– Avaliar a influência dos seguintes parâmetros operacionais do reator eletroquímico: taxa de escoamento do efluente, densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl, na taxa de redução da concentração do TOG presente na água de produção de petróleo sintética, por meio de um planejamento experimental.

– Determinar as condições experimentais que proporcionam o maior índice da taxa de redução da concentração do TOG presente na água de produção de petróleo sintética, por meio do processo de eletroflotação.

– Avaliar a eficiência da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente na taxa de redução da concentração do TOG presente na água de produção de petróleo sintética.

– Avaliar a eficiência do processo de retrolavagem utilizando o efluente tratado na limpeza do meio filtrante, segundo a redução dos valores dos seguintes parâmetros: TOG, cor aparente e turbidez.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O petróleo é uma das substâncias mais utilizadas nos dias atuais como principal fonte de energia. Etimologicamente a palavra “petróleo” é originada do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), óleo que vem da pedra. Petróleo é o nome dado às misturas naturais de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos) que podem ser encontradas nos estados sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão em que estes compostos foram submetidos. Por esta razão, o petróleo pode aparecer em uma só fase ou em mais fases em equilíbrio (ROSA et al., 2006).

Os primeiros poços de petróleo foram perfurados nos Estados Unidos, sendo que foi registrado em 1859 o primeiro sucesso de exploração pelo coronel Edwin L. Drake (MENDONÇA, 2004).

No Brasil, a primeira concessão para extrair material betuminoso foi assinada pelo Marquês de Olinda em 1858, por meio do decreto nº 2266, e concedida a José Barros Pimentel. Essa primeira exploração ocorreu às margens do Rio Marau, na Província da Bahia (THOMAS, 2004). Posteriormente, a constatação de petróleo no recôncavo baiano viabilizou a exploração de outras bacias sedimentares terrestres. Em 1961, em Sergipe no campo de Riachuelo iniciaram as atividades da Petrobras. O ano de 1963 ficou marcado com a descoberta do campo de Carmópolis, que de acordo com Pontes (2010), é o maior campo petrolífero terrestre do país.

Sabe-se que o petróleo é um produto que é formado ao longo de milhares de anos, resultante de processos físico-químicos sofridos pela matéria orgânica que se deposita juntamente com fragmentos no fundo de lagos e mares e que, lentamente, são cobertos por sedimentos. Devido ao efeito da alta temperatura e da pressão exercida sobre essa matéria orgânica reações químicas complexas ocorrem formando assim o petróleo (CURBELO, 2002; PONTES, 2010).

Segundo Gomes (2009), o acúmulo desse petróleo depende da existência de rochas geradoras que contenham a matéria-prima e a presença de rochas-reservatório, que possuem espaços vazios (poros), para armazenar o petróleo. Na parte superior se encontra o gás natural e na baixa o petróleo e a água. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características também diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa densidade e

viscosidade, liberando quantidade considerável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes as observadas na Tabela 2.1 (THOMAS, 2004).

Tabela 2.1 – 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: Adaptado de Thomas, 2004.

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos, que incluem ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis e voláteis. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2004).

Todo petróleo extraído dos reservatórios é enviado 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).

Segundo Oliveira (2012), 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 injeção da água de produção. 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.

2.2 PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS A INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Existem substâncias no petróleo que devem ser retiradas para que o óleo chegue à refinaria em suas melhores condições e para que não danifique os equipamentos do processo de obtenção de produtos finais contidos nele. Os principais agentes causadores desses problemas são encontrados em contaminantes como os compostos sulfurados, os nitrogenados, os oxigenados, entre outros (PONTES, 2010).

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

Segundo Thomas (2004), a presença da água de produção gera uma série de problemas nas etapas de produção e transporte, estes problemas estão associados principalmente à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, ao maior consumo de energia e à segurança operacional.

2.2.1 Água de Produção de Petróleo

A água de produção é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos (MOTTA et al., 2013). Sua origem ocorre na produção de petróleo, quando uma grande quantidade de água se apresenta contida nas rochas subterrâneas (MORAES et al., 2004). A água de produção também pode ser gerada em acumulações de água, chamadas de aquíferos, que podem estar adjacentes às formações portadoras de hidrocarbonetos, ou ainda, pode ser devido à água injetada em projetos que visam aumentar a recuperação de óleo (processos de recuperação secundária) (THOMAS, 2004).

Além do volume de água de produção, sua composição, ou qualidade, também pode variar consideravelmente. Dois fatores influenciam de forma significativa as características físicas, químicas e biológicas da água de produção: a formação geológica e a localização geográfica do reservatório (STEWART & ARNOLD, 2011). A qualidade da água de produção está intimamente ligada à composição do

petróleo.

A água de produção é a maior fonte de poluição relacionada às atividades petrolíferas, pois contém muitos contaminantes, incluindo hidrocarbonetos, metais pesados e aditivos químicos (STEPHENSON, 1992; LAWRENCE et al., 1995; ANDRADE et al., 2009). De acordo com Thomas (2004), a água de produção apresenta sais (carbonatos, sulfatos, cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio), microrganismos e gases dissolvidos (CO, CO₂ e H₂S), além de sólidos em suspensão. Em média, os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas, são de três a quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g L⁻¹), esses teores variam dependendo das características e profundidade do campo produtor de óleo. Suas concentrações aumentam com a profundidade e guardam afinidades com as formações de onde provêm.

Dentre as espécies mais solúveis e tóxicas presentes na água de produção, destacam-se os compostos aromáticos, tais como o benzeno, o tolueno, o etilbenzeno, isômeros de xileno, fenóis, etc. A classe de aromáticos é a que causa mais preocupação com relação ao descarte no meio ambiente, pois a remoção desses compostos é extremamente difícil e, devido à sua toxicidade, a utilização direta de um tratamento biológico pode não ser recomendada (THOMAS, 2004; VEIL et al., 2004; BADER, 2007).

No início da produção, a quantidade de água produzida junto com o petróleo é normalmente baixa, mas à medida que o poço petrolífero amadurece, a produção de água pode superar diversas vezes o volume de petróleo produzido, em virtude do decaimento da produção de óleo e gás (SOMERVILLE et al., 1987; STROMGREN et al., 1995). Normalmente, essa água corresponde a mais de 90 % de todos os efluentes gerados na indústria do petróleo: em média, para cada m³d⁻¹ de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m³d⁻¹ de água, podendo chegar a 7 ou mais, nas atividades de exploração, perfuração e produção (THOMAS, 2004).

No Brasil, o volume de água de produção descartado no mar vem aumentando gradativamente ao longo dos anos, tendo sido registrados volumes de 58,3 milhões de m³ em 2004, 66 milhões de m³ em 2005 e 73,3 milhões de m³ em 2006 (GABARDO, 2007).

A água é um dos principais efluentes ligados às atividades de extração e produção do petróleo (VALENÇA et al., 2011). Essa água é tratada, inclusive com o intuito de recuperar parte do óleo presente. Uma fração da água de produção tratada tem como principal aplicação na própria extração do petróleo, uma vez que é injetada nos poços para

manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção e a fração restante é descartada no mar (BRAGA, 2008; SILVA, 2008; CERQUEIRA E MARQUES, 2011).

A disposição direta, isto é, sem nenhum tratamento, da água de produção na água do mar, em muitos casos, afeta o ecossistema marinho, devido à alta quantidade de hidrocarbonetos e de sólidos suspensos que seria descarregada continuamente (SANTOS, 1995). O TOG é considerado um dos principais parâmetros para disposição final da água de produção (THOMAS, 2004).

Na Bacia de Campos, principal polo produtor de petróleo do país, cerca de $150 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ de água de produção são gerados na exploração de petróleo (FREIRE et al., 2001). Com os avanços da tecnologia de exploração de petróleo em águas profundas e o crescente rigor das normas ambientais, cresce a necessidade de se ter um tratamento que seja solução ao desafio de se enquadrar este efluente aos padrões de lançamento, com a devida viabilidade econômica.

A alternativa a ser adotada para o tratamento e destino da água de produção depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custos e disponibilidade de infraestrutura e de equipamentos (MOTTA et al., 2013).

O destino da água de produção em geral se divide em: descarte oceânico, injeção ou reúso. Segundo Thomas (2004), o descarte da água no mar deve ser realizado o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia.

Em campos terrestres, a injeção de água de produção é muito utilizada, visando à recuperação adicional de óleo, desde que não cause problemas ao reservatório e nos equipamentos por meio de corrosão e/ou entupimento dos poços (THOMAS, 2004). Esta tem sido considerada a melhor opção em termos ambientais, porque consegue dar um destino final para a água oleosa, evitando a utilização de água doce (de aquíferos) para este propósito. Porém, vários critérios devem ser atingidos para evitar poluição de lençol freático e fontes de água potável. Cabe ressaltar que o descarte da água de produção só pode ser realizado dentro de determinadas especificações, regulamentadas por órgão de controle do meio ambiente que limita a quantidade de poluentes presentes nos efluentes aquosos (GOBBI, 2013).

Alternativas para a água de produção em campos terrestres incluem reúso e ciclo da água, após pequenos tratamentos, a qual pode ser utilizada para irrigação de plantações, como fonte de água para animais silvestres, cultivo de peixes, cultivo hidropônico de vegetais,

represamento de água, entre outros (VEIL et al., 2004).

Os valores típicos de alguns parâmetros da água de produção são teor de óleo total entre 2 e 565 mg L⁻¹; carbono orgânico total (COT) entre 0 a 1500 mg L⁻¹; demanda química de oxigênio (DQO) em torno de 1220 mg L⁻¹; sólidos em suspensão totais (SST) entre 1,2 e 1000 mg L⁻¹; pH entre 4,3 e 10; cloretos entre 80 e 200.000 mg L⁻¹; bicarbonatos entre 77 e 3990 mg L⁻¹; sulfatos entre 2 e 1650 mg L⁻¹; nitrogênio amoniacal entre 10 e 300 mg L⁻¹ e fenóis entre 0,009 e 23 mg L⁻¹ (TIBBETTS et al., 1992).

O gerenciamento da água de produção resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de produção (AMINI et al., 2012).

2.2.2 Teores de Óleos e Graxas

O teor de óleos e graxas é definido como a quantidade de hidrocarbonetos presentes na água de produção. Segundo Rodrigues (2008), mesmo em pequenas quantidades, os contaminantes orgânicos (TOG) são difíceis de serem removidos, pois são estáveis a luz, ao calor e biologicamente não degradáveis; diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo, assim, a transferência de oxigênio da atmosfera para a água.

De acordo com Oliveira (1995), o óleo em água pode apresentar-se em quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras, constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 µm. É formado por hidrocarbonetos praticamente insolúveis, tais como aromáticos, polinucleares, policiclo-parafinas e parafinas pesadas. O óleo livre pode ser facilmente removido da água por meio de operações convencionais de separação gravitacional.

O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 µm, também pode ser removido por operações gravitacionais. Entretanto, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes (OLIVEIRA, 1995).

No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas encontra-se abaixo de 50 µm, o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados, tais como centrifugação ou flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Por fim, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a

sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais, tais como extração com solventes, emprego do tratamento biológico, precipitação, troca iônica, filtração por membrana, adsorção em zeólitos sintéticos, adsorção em carvão ativado e *stripping* (borbulhamento com gás) (OLIVEIRA, 1995).

Devido a essas características supracitadas, o processo de separação entre o óleo e a água de produção é considerado complexo. Ao ser separada a água apresenta gotículas de óleo disperso na água, sendo necessários tratamentos para que o seu descarte ou mesmo reuso estejam de acordo com as normas estabelecidas pelos órgãos ambientais. Deste modo, toda a água de produção obtida é em geral gerenciada como um material de alto risco pela indústria do petróleo (VALENÇA et al., 2011).

O teor de óleos e graxas é um dos parâmetros que merecem maior atenção para instalações *onshore* e *offshore*. No caso das primeiras, o descarte da água de produção em cursos de águas superficiais é geralmente proibido, exceto para casos em que a sua salinidade é baixa. O descarte da água de produção com salinidade elevada nos cursos d'água pode matar peixes de água doce e vegetação (STEWART & ARNOLD, 2011). Como procedimentos analíticos para mensurar o teor de óleos e graxas podem-se citar a espectroscopia de infravermelho, colorimetria e fluorescência, cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência.

2.2.3 Minerais Dissolvidos da Formação

Dentre os minerais dissolvidos da formação, incluem os seguintes compostos:

Sólidos totais dissolvidos (STD) – são constituintes inorgânicos compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-). Desses, predominam o Na^+ e o Cl^- . A concentração de STD na água de produção varia de valores entre 100 e 300.000 mg L^{-1} , dependendo da localização geográfica e da idade e tipo do reservatório de petróleo (STEWART & ARNOLD, 2011). A salinidade da água de produção, portanto, pode variar de valores abaixo dos usualmente requeridos para a água potável (250 mg L^{-1} para cloretos) até muito maiores do que o da água do mar (35000 mg L^{-1}).

Metais pesados – a água de produção pode conter traços de vários metais, como cádmio, cromo, cobre, chumbo, mercúrio, níquel, prata e zinco (UTVIK, 2003).

Materiais radioativos de ocorrência natural (MRON) – a fonte de radioatividade nas incrustações são os íons radioativos, principalmente o rádio, que é coprecipitado da água de produção juntamente com outros tipos de incrustações.

2.2.4 Sólidos da Produção

São constituídos por uma alta variedade de compostos como sólidos da formação (areia, argila, silte, carbonatos), produtos de corrosão e incrustação, bactérias, ceras e asfaltenos.

2.2.5 Compostos Químicos Residuais da Produção

São originados dos compostos usados para tratar ou para prevenir problemas operacionais durante a produção de petróleo, como inibidores de incrustação e de corrosão, desemulsificantes, dispersantes e biocidas (BADER, 2007).

2.2.6 Gases Dissolvidos

Os gases mais comumente encontrados na água de produção são gás natural (metano, etano, propano e butano), CO_2 e H_2S . O H_2S pode estar presente naturalmente ou ser produzido por bactérias redutoras de sulfato (BRS). Pode causar incrustação por sulfeto de ferro e ser tóxico, se inalado. O O_2 não é encontrado naturalmente na água de produção. Quando a água de produção é trazida a superfície, esse gás é, então, incorporado a sua composição, o que pode causar problemas como torná-la corrosiva e produzir sólidos insolúveis, devido a reações de oxidação. O CO_2 pode estar presente naturalmente e pode ser corrosivo ou se precipitar como CaCO_3 . A remoção de CO_2 e H_2S gera um aumento no pH, podendo gerar precipitados (STEWART & ARNOLD, 2011).

2.3 IMPACTO AMBIENTAL E LEGISLAÇÃO

O descarte da água de produção pode causar danos ambientais para as águas de superfície e subterrâneas e para o solo devido a sua toxicidade e carga orgânica. De acordo com Ahmadum e colaboradores (2009), os principais efeitos sobre o meio ambiente são: o aumento da salinidade, presença de óleo acarretando aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e da toxicidade aguda e crônica; e

dependendo da origem e formação geológica, pode ocorrer a presença de radionuclídeo.

Dessa forma, o descarte da água de produção só pode ser feito dentro de determinadas especificações, regulamentadas por órgão de controle do meio ambiente que limita a quantidade de poluentes nos efluentes aquosos.

Segundo Thomas (2004), a água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem que ser realizado com os devidos cuidados para não agredir o meio ambiente, em função:

- Do seu elevado volume, em média para cada m^3d^{-1} de petróleo produzido são gerados de três a quatro m^3d^{-1} de água. Há campos em que esse número se eleva a sete ou mais. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água de produção responde por 98 % de todos os efluentes gerados;

- Da sua composição (presença de sais, óleos e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio, temperatura elevada).

Geralmente, o TOG é um dos parâmetros determinantes para a escolha dos processos de tratamento e do local de descarte do efluente tratado.

Em termos internacionais, os limites máximos de óleos e graxas totais estabelecidos pelos padrões de descarte da água de produção no mar estão entre 15 mg L^{-1} (Venezuela e Argentina) e 50 mg L^{-1} (Nigéria, Angola, Camarões e Costa do Marfim). Países do Oriente Médio, Malásia, Austrália e países do Mar do Norte, estabelecem o limite de 30 mg L^{-1} (STEWART & ARNOLD, 2011).

Nos Estados Unidos, a *Environmental Protection Agency* (EPA, 1993) é a agência que estabelece os limites, em termos de TOG livres, para o descarte de água de produção em ambiente *offshore*. Esses limites são de 29 mg L^{-1} , como média mensal, e de 42 mg L^{-1} , como limite máximo diário permitido.

No Brasil o órgão que atua fiscalizando esse parâmetro é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A Resolução CONAMA 430/2011, estabelece que para o descarte direto em corpos receptores, o limite de óleos e graxas do efluente deve ser de até 20 mg L^{-1} . Especificamente, para descarte em plataformas *offshore*, aplica-se a Resolução CONAMA 393/2007, que estabelece a média aritmética simples mensal do teor de óleos e graxas de até 29 mg L^{-1} , com valor máximo de descarte diário de 42 mg L^{-1} .

Para a água de injeção em poços de petróleo, o Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) sugere a seguinte classificação: óleos

e graxas de 0,0 - 2,4 mg L⁻¹ considera-se bom, óleos e graxas de 2,5 - 5,0 mg L⁻¹ considera-se tolerável e valores > 5,0 mg L⁻¹ considera-se ruim. Essa classificação é importante, pois o óleo remanescente pode bloquear os espaços porosos da rocha, especialmente os de baixa permeabilidade. Isto pode ocorrer pelo fato das frações de óleo pesado que esteja na água formar borras ou fixar partículas inorgânicas nas paredes desses espaços porosos (CURBELO, 2002). Em geral, as unidades adotam o valor de até 5 mg L⁻¹ de óleos e graxas, independente da natureza do óleo em questão.

2.4 TRATAMENTO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

2.4.1 Tratamentos Convencionais

Diversos tipos de tratamentos são empregados na indústria do petróleo, visando remover a maior quantidade possível de óleos e graxas associadas à água. O tratamento da água de produção tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para a injeção ou descarte marítimo (THOMAS, 2004).

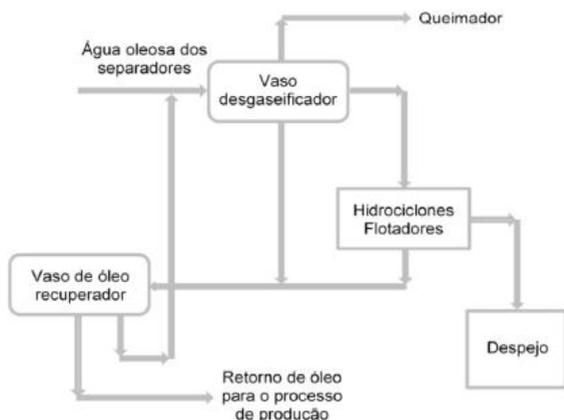
O óleo, sob a sua forma livre e sob a forma de emulsão instável, é facilmente removido da água de produção nas unidades de tratamento primário das instalações *onshore* e *offshore*. Nas primeiras, os processos mais utilizados são os separadores gravitacionais, enquanto que nas instalações *offshore*, em função da escassez de espaço, são utilizados os hidrociclones (AMINI et al., 2012).

Apesar de sua boa eficiência na remoção de óleo livre, os separadores gravitacionais não são muito eficientes no processo de separação de suspensões finamente dispersas líquido-líquido, com gotas de óleo de pequenos diâmetros. Normalmente, para a remoção do óleo emulsificado é utilizada a técnica de flotação auxiliada pela quebra da emulsão com adição de coagulantes e/ou polímeros floculantes (ELLIS & FISCHER, 1973). Apesar da boa eficiência, esse processo apresenta algumas desvantagens como a utilização de produtos químicos, que podem ser caros, e a geração de lodo, que deve ser tratado e descartado de forma adequada (STEWART & ARNOLD, 2011).

Tipicamente, a água proveniente dos separadores de óleo é enviada para um vaso desgaseificador, seguindo daí para um separador óleo/água e finalmente para um tubo de despejo (no caso de plataformas marítimas). Todo óleo recuperado nas várias etapas é recolhido em um tanque recuperador de óleo, retornando ao processo (Figura 2.1). A função do vaso desgaseificador é remover traços de gás ainda presentes

no líquido. Os gases separados são encaminhados para um dispositivo de queima (THOMAS, 2004).

Figura 2.1 - Esquema do tratamento de água de produção de petróleo convencional.

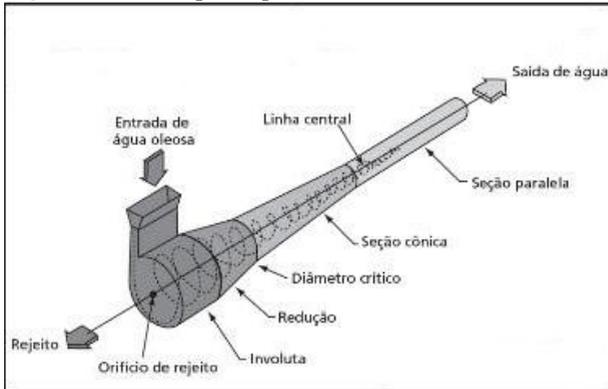


Fonte: Adaptado de Thomas (2004).

Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação óleo/água mais utilizados pela indústria do petróleo em plataformas marítimas (PETROBRAS, 2015). A flotação procura recuperar o resíduo de óleo por meio de separação gravitacional, enquanto que os hidrociclones (Figura 2.2) aceleram esse processo por meio da força centrífuga. 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. Esse fluxo é acelerado pelo contínuo decréscimo de diâmetro criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Devido ao formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. Essa fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito (THOMAS, 2004).

A principal desvantagem desse tipo de tratamento é que em sistemas marítimos o pouco tempo de residência faz com que parte do óleo emulsionado não seja removido e conseqüentemente não atingindo os valores exigidos pela legislação ($\text{TOG} < 29 \text{ mg L}^{-1}$).

Figura 2.2 - Exemplo esquemático de funcionamento de um hidrociclone.



Fonte: Adaptado de Thomas (2004).

De acordo com Da Silva e colaboradores (2012), a flotação é um dos processos mais utilizados para recuperação de óleo na água de produção de petróleo por meio da separação gravitacional. A flotação apresenta faixas de eficiência entre 85 % e 90 % de remoção de óleos (BEYCHOK, 1967; VEENSTRA et al., 1998; METCALF e EDDY, 2003).

Os processos de flotação são classificados de acordo com o método de geração de bolhas. Baseado nos métodos convencionais de geração de bolhas tem-se os seguintes processos de flotação: flotação por ar dissolvido (FAD) e flotação por ar induzido (FAI). Essas técnicas consistem em quatro etapas básicas: geração de bolhas de ar na água residuária oleosa; contato entre as bolhas de ar e as gotas de óleo suspensas na água; adesão das gotas de óleo às bolhas de ar; e ascensão dos agregados gota de óleo/bolhas até a superfície, onde o óleo é removido (DOS SANTOS et al., 2007).

Apesar dos processos de flotação (FAD e FAI) serem extensivamente utilizados para remoção de óleos emulsificados nas diversas áreas, esses processos são de cinética lenta (baixa capacidade), dificultando seu emprego no tratamento de efluentes de grande porte (ROSA, 2002).

Em sistemas instalados em terra (*onshore*), geralmente são empregados métodos físicos (separação por gravidade, flotação, adsorção, extração), químicos (neutralização, precipitação-coagulação, oxidação, combustão) e processos de oxidação biológica no tratamento de águas oleosas provenientes de indústrias e refinarias (CAPPS et al., 1993).

Existem diversas tecnologias que vêm sendo desenvolvidas buscando um gerenciamento mais adequado da água de produção de petróleo. Dentre essas tecnologias, podem ser citadas a adsorção em carvão ativo, a filtração em leito absorvente, bio-oxidação, entre outras. Porém, estas tecnologias, em geral, ainda não são viáveis tanto tecnicamente como economicamente no tratamento da água em plataformas, devido a limitações de espaço físico e peso de equipamentos, dificuldade de execução de obras no ambiente marítimo e também o curto tempo de residência destas águas nas plataformas (GABARDO, 2007).

A viabilidade das tecnologias de tratamento se dá com o baixo custo operacional e elevada eficiência. No caso de instalações *offshore* (campo marítimo), estas tecnologias também devem ser compactas, devido às restrições de espaço e peso (GOBBI, 2013).

No entanto, o desempenho de cada uma dessas tecnologias dependerá de variáveis do processo de cada instalação, tais como: tipo do reservatório e óleo, temperatura, pressão, viscosidade, estabilidade da emulsão, tamanho da gota de óleo, salinidade da água, velocidade de fluxo, entre outras (OGP, 2005).

Por fim, a escolha do processo a ser adotado para o tratamento da água de produção depende dos compostos que se deseja remover. Os compostos a serem removidos, por sua vez, dependem do destino final a ser adotado para a água de produção tratada (descarte, injeção ou reuso) (MOTTA et al., 2013).

2.4.2 Tratamentos Não Convencionais

2.4.2.1 Eletroflotação

A necessidade de se obter um método que seja rápido e eficiente para o tratamento da água de produção de petróleo tem motivado pesquisas para desenvolver métodos alternativos aos processos convencionais.

Nesse sentido, o processo de eletroflotação tem se mostrado uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental, além de ser versátil e competitivo para instalações em tanques que requerem grandes volumes de água a ser tratada. As unidades de eletroflotação são pequenas e compactas, além de requererem pouca manutenção e custos operacionais menores quando comparados a outras unidades de flotação (RODRIGUES, 2008; GOMES, 2009). Além disso, a eletroflotação tem despertado bastante interesse, devido à sua simplicidade de operação e

aplicação para o tratamento de diversos tipos de efluentes.

A eletroflotação é comumente utilizada na indústria de mineral para a separação de finas partículas das soluções. Neste processo, a água é “dividida” em seus constituintes moleculares pela aplicação de corrente elétrica, sobre alimentação de água, para geração de bolhas de gás, em que bolhas de hidrogênio são geradas pelo cátodo e bolhas de oxigênio pelo ânodo, e posteriormente usadas no tratamento do efluente (BURNS et al., 1997). Caso o efluente contenha íons cloreto, pode ocorrer a formação de bolhas de gás cloro no ânodo.

De acordo com Bande e colaboradores (2008), a eletroflotação é um processo onde ocorre a flotação dos poluentes para a superfície de um fluido por uso de minúsculas bolhas de gases geradas por eletrólise da água na base de um reator eletroquímico, promovendo dessa forma a clarificação do efluente. Ao chegar a superfície do reator, a suspensão pode ser removida por processos convencionais, tais como a raspagem e a sucção (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

As bolhas de gás formadas no processo de eletroflotação durante a eletrólise são extremamente pequenas e uniformes, com diâmetros que podem chegar a 20 μm . De acordo com Pletcher e Walsh (1990), o tamanho das bolhas geradas determina a eficiência de separação no processo, sendo influenciado de forma direta pela densidade de corrente elétrica aplicada, bem como pelas características do efluente e da superfície do eletrodo. Geralmente bolhas com menores tamanhos promovem maiores áreas superficiais de contato, resultando em melhor eficiência no processo de separação.

Hosny (1996) relata que as densidades de corrente elétrica usadas nos reatores de eletroflotação são geralmente baixas, entre 0,1 e 10,0 mA cm^{-2} , e os potenciais de célula são inferiores a 10,0 V.

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

Esse processo ocorre basicamente em três etapas sucessivas: eletrocoagulação, eletrofloculação e por fim, flotação das impurezas ou eletroflotação. A primeira etapa é determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. Vários fatores devem ser considerados, como por exemplo, a condutividade da solução, a resistividade do meio, o potencial aplicado entre os eletrodos e a

corrente obtida (CRESPILHO & REZENDE, 2004). Nesta etapa, ocorre a formação de um agente coagulante por meio da oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício, ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra de emulsões (SILVA, 2002).

Na segunda etapa (eletrofloculação) ocorre a aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro e/ou alumínio, que são coagulantes naturais favorecendo a formação e o crescimento dos flocos. Esses flocos podem ser removidos por decantação, filtração ou flotação (SILVA, 2002; MOLLAH et al., 2004; CERQUEIRA et al., 2009).

Na terceira etapa (flotação – eletroflotação) ocorre a geração de microbolhas de oxigênio (O_2) no ânodo e de hidrogênio (H_2) no cátodo, que sobem à superfície colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carreando-os por arraste, juntamente com as partículas e impurezas em suspensão no meio e promovendo dessa forma a clarificação do efluente (WIENDL, 1998). Essa tecnologia possibilita ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas de tratamento físico-químicos tradicionais, pois utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação (KATAL & PAHLAVANZADEH, 2011).

Durante a eletroflotação, ocorre também oxidação da matéria orgânica. A oxidação eletroquímica pode ser dada de forma direta ou indireta. No processo direto, os poluentes são adsorvidos na superfície anódica e depois são destruídos por reações provocadas pela transferência de elétrons. No processo indireto, são gerados eletroquimicamente oxidantes fortes, como o hipoclorito e o cloreto, os quais destroem os contaminantes por meio de reações de oxidação (CUNHA & DUTRA, 2014).

A eletroflotação, em especial, requer equipamentos simples e de fácil operação, onde a corrente e o potencial aplicado podem ser medidos e controlados de maneira automatizada.

Dentre os fatores positivos de sua aplicação destaca-se a formação de flocos mais estáveis em comparação com a coagulação química, podendo ser melhor removidos por simples filtração; remoção de partículas coloidais menores, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação; uso limitado de substâncias químicas, minimizando, o impacto negativo causado pelo excesso de xenobióticos lançados no ambiente; indução do agente contaminante para o topo do reator por meio das bolhas de gás produzidas durante a eletrólise, de onde este pode ser concentrado e mais facilmente removido por raspagem ou sucção; controle elétrico da

célula eletrolítica, dispensando dispositivos adicionais e demandando menos manutenção. O processo eletrolítico caracteriza-se, ainda, por operar em condições normais de temperatura e pressão, em valores reduzidos e do baixo tempo de residência (WIENDL, 1998).

Porém, sabe-se que a aplicação da tecnologia eletroquímica sempre foi limitada pela estabilidade do material eletródico e suas propriedades eletroquímicas. No entanto, um grande avanço ocorreu nesta área na década de 1970 com o desenvolvimento do ânodo dimensionalmente estável, DSA (*Dimensional Anodes Stable*), que consiste de uma base metálica de titânio (Ti) recoberta por um óxido metálico de rutênio, titânio ou irídio (TRASATTI, 2000). O uso do Ti para a base do eletrodo, por ser um suporte inerte, deve-se à facilidade para moldar formas complexas e mais úteis para suas aplicações. A superfície recoberta por um óxido metálico foi escolhida porque armazena substancial quantidade de eletricidade devido à sua grande área superficial, e também por causa de seu específico mecanismo de carga em solução aquosa.

De acordo com Trasatti (1991), cada componente no eletrodo possui uma função bem definida: eletrocatalisador, provedor de estabilidade e seletividade, entre outras. A ação de cada componente depende de sua estrutura eletrônica e cristalina, e do grau de interação com outros componentes. Os DSA apresentam excelentes propriedades eletroquímicas o que tem incentivado estudos sobre a aplicação destes materiais no tratamento de efluentes e águas industriais (MONTHEO et al., 2000; RAMALHO et al., 2010; BAGASTYO et al., 2011; DA SILVA et al., 2013; DOS SANTOS et al., 2014; MEDEL et al., 2015; TAVARES et al., 2016).

Este processo tem se apresentado como um dos métodos mais promissores para o tratamento de águas residuais poluídas com coloides, corantes ou em emulsões de óleo em água; além de apresentar uma boa remoção de BTEX (CANIZARES et al., 2008; RAMALHO et al., 2010). O tratamento eletroquímico também pode ser utilizado em águas residuais em uma refinaria, apresentando resultados satisfatórios na aplicação desta técnica (YAVUZ et al., 2010).

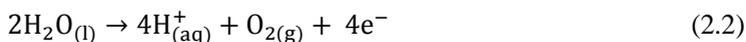
2.4.2.1.1 *Reações envolvidas no processo de eletroflotação*

Segundo Mollah e colaboradores (2001), o mecanismo de eletroflotação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além disso, outras características, tais como pH, tamanho de partícula e concentrações dos constituintes

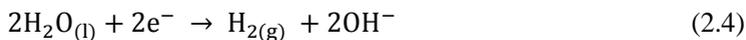
também influenciam no processo de eletroflotação.

Quando um potencial é aplicado em um reator eletrolítico por uma fonte externa de energia, o material do ânodo é oxidado, enquanto o cátodo será sujeito à redução ou a deposição redutiva do elemento metálico. As principais reações eletroquímicas com o metal (M) são apresentadas pelas Equações 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4.

No ânodo:



No cátodo:



Quando a solução contém compostos com íons cloretos, como por exemplo, o NaCl, ocorre a produção eletroquímica do gás cloro no ânodo, de acordo com a Equação 2.5.



2.4.2.1.2 Reator de eletroflotação

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

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

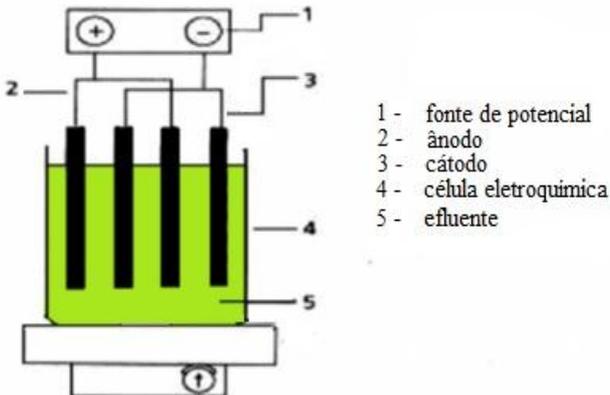
Segundo Silva (2002), a maioria dos eletrodos destinados ao tratamento de efluentes, são constituídos por materiais idênticos, e isso se deve principalmente às seguintes razões:

a) Eletrodos iguais, feitos de mesmo material, têm mesmo potencial de eletrodo; eletrodos de diferentes materiais implicam na utilização de material diferente de ferro ou alumínio, o que torna o custo do reator mais elevado;

b) Eletrodos iguais sofrem desgastes uniformes, o que simplifica as intervenções de substituição dos mesmos.

A Figura 2.3 a seguir, apresenta o esquema de um reator eletrolítico monopolar em paralelo.

Figura 2.3 - Esquema de um reator monopolar em paralelo para o processo de eletroflotação.



Fonte: Adaptado de Crespilho & Rezende (2004).

2.4.2.1.3 Variáveis que influenciam no processo de eletroflotação

De acordo com Chen (2004), a eficiência de um sistema de eletroflotação é refletida na remoção de poluentes e potência elétrica. Alguns fatores que influenciam no tamanho das bolhas (gases hidrogênio, oxigênio e cloro) são a densidade de corrente, temperatura e disposição dos eletrodos, mas os maiores efeitos ocorrem pelo material do eletrodo e pH do meio (HOSNY, 1996). Conseqüentemente, a seleção apropriada dos materiais é muito importante, e os mais comuns são o alumínio e o ferro, pois são baratos, eficazes e prontamente disponíveis (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

As principais variáveis do processo de eletroflotação que interferem na reação eletroquímica são o efeito do pH, condutividade, temperatura, distância entre os eletrodos, potência dissipada da corrente, densidade de corrente elétrica, inversão de polaridade, passivação e polarização dos eletrodos e o consumo dos eletrodos e de energia elétrica.

2.4.2.1.3.1 Efeito do pH

De acordo com Silva (2002), no processo eletrolítico, o pH da reação pode variar entre 4 e 10, alterando apenas o consumo de energia elétrica, ajustando-se facilmente a mudanças bruscas. No entanto, a potência consumida é mais alta com o pH neutro, do que em condições ácidas ou alcalinas devido a variação de condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo (CHEN, 2004).

O efeito do pH do efluente na eletroflotação está refletido pela eficiência da corrente, bem como a solubilidade de hidróxidos metálicos. Uma das principais vantagens da eletroflotação é a sua capacidade de neutralizar o pH do efluente no meio reacional, caso este se encontre nos valores acima ou abaixo da neutralidade (pH 7). Quando se aplica a eletroflotação em efluentes ou águas residuais em pH ácidos, o valor deste tende a subir em decorrência da redução de hidrogênio no cátodo devido à liberação de íons OH^- (CHEN, 2004).

2.4.2.1.3.2 Condutividade

O aumento na condutividade, geralmente feito pela adição do sal de cloreto de sódio (NaCl) é conhecido por afetar a tensão da célula (U), a eficiência de corrente e o consumo de energia elétrica, devido a diminuição da queda ôhmica dos efluentes (MERZOUK et al., 2009).

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica deverá ser diretamente proporcional à quantidade de íons condutores presentes no líquido. Estes íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica. Quanto maior for a concentração destes íons no meio, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no meio, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (CERQUEIRA, 2011).

2.4.2.1.3.3 Temperatura

De acordo com Daneshvar e colaboradores (2004), o aumento da temperatura da solução contribui para melhorar a eficiência de remoção, visto que com o aumento da temperatura tem-se um aumento da movimentação dos íons produzidos, o que facilita a colisão deles com o coagulante formado.

Estudos realizados por Cerqueira (2011) mostram que a eficiência do processo de eletroflotação utilizando eletrodo de alumínio aumenta inicialmente com a temperatura até 60 °C. Com isso, aumenta a condutividade e diminui o consumo de energia elétrica. A temperatura também influencia nas reações químicas ocorridas no interior da célula eletroquímica, pois pode acelerar ou retardar as reações no interior da célula.

Entretanto, o que poucos pesquisadores abordam é o aumento da temperatura da solução no período de aplicação do processo de eletroflotação. De acordo com Larue e colaboradores (2003), o aumento da temperatura do efluente após a eletrólise é ocasionado pela conversão da energia elétrica em calor, conhecido como efeito Joule.

2.4.2.1.3.4 Distância entre os eletrodos

Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a diferença de potencial aplicada, pois a solução possui resistividade à passagem de corrente elétrica (CRESPILO & REZENDE, 2004). De acordo com as características do efluente, a distância entre os eletrodos pode variar para melhorar a eficiência do processo. Por exemplo, distâncias maiores poderão ser impostas quando a condutividade do efluente for relativamente elevada; caso contrário, a distância deverá ser a menor possível para que não ocorra aumento exagerado do consumo de energia.

2.4.2.1.3.5 Intensidade de corrente e potência dissipada da corrente

A corrente elétrica consiste na quantidade de carga que flui a cada segundo por meio de um circuito. A corrente vai influenciar a quantidade de espécies químicas que serão oxidadas. Uma corrente elevada pode significar perda de potência, pois parte se dissipará como energia térmica pela solução (HARRIS, 2005).

Ao aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos dentro de uma célula eletrolítica imersos em uma solução, reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes. Tal fato está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo no processo de geração do agente coagulante. Isto significa, que a geração de alumínio e/ou ferro em solução está intimamente relacionada à carga de corrente elétrica, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em um processo de eletroflotação é proporcional a quantidade de alumínio e/ou ferro carregado e gerado em solução (CHEN, 2004).

2.4.2.1.3.6 Densidade de corrente elétrica

Em todos os processos eletroquímicos, a densidade de corrente elétrica é o parâmetro mais importante para controlar a velocidade da reação eletroquímica no interior do reator (MERZOUK et al., 2009).

A densidade de corrente elétrica é identificada como sendo o parâmetro operacional chave da eletroflotação, afetando não só o tempo de resposta do sistema, mas também influenciando fortemente o modo dominante de separação e remoção de poluentes (MOLLHA et al., 2001). Ela determina diretamente a taxa de produção do agente coagulante e das bolhas geradas, influenciando fortemente tanto a solução de mistura, bem como a transferência de massa para os eletrodos (HOLT et al., 2005), podendo ser calculada por meio da Equação 2.6.

$$DC = \frac{I}{A_{\text{ânodo}}} \quad (2.6)$$

Onde:

DC = densidade de corrente elétrica ($A \text{ m}^{-2}$);

I = corrente elétrica (A); e
 $A_{\text{ânodo}}$ = área total dos ânodos (m^2).

A faixa exata de densidade de corrente elétrica ótima depende do tipo de efluente a ser tratado. O aumento na densidade de corrente no processo de eletroflotação promove por meio da dissolução dos eletrodos, um aumento na produção de íons (agente coagulante, gases de hidrogênio, oxigênio e cloro) no ânodo e no cátodo, responsáveis pela eletroflotação dos poluentes e transporte do material eletroflotado. O aumento da densidade de corrente contribui também para o aumento da taxa de produção das bolhas, diminuindo o seu tamanho (DANESHVAR et al., 2004).

2.4.2.1.3.7 Passivação dos eletrodos e inversão de polaridade

Quando a superfície do eletrodo do metal está em contato com o ar, ocorre sobre sua superfície a formação de um filme muito fino de óxido que faz com que o eletrodo não sofra corrosão facilmente. Esta camada de óxido pode ser chamada de filme passivo. Durante a eletrólise, na região próxima ao cátodo há excesso de OH^- , fazendo com que a superfície seja atacada por estes ânions e promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletroflotação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

Com a inversão de polaridade o eletrodo que se comporta como cátodo por determinado tempo, passa a se comportar como ânodo após a inversão. Tal inversão diminui a passivação, aumentando a vida útil do eletrodo em até duas vezes, e ao mesmo tempo diminuindo a resistividade do sistema (CERQUEIRA, 2006).

Diante disto, a intensidade da corrente elétrica no reator não decai rapidamente e o eletrodo passa a liberar mais íons alumínio e/ou ferro na solução e a formar maior quantidade de grupos hidroxila, aumentando o pH e a eficiência de remoção dos poluentes (MOLLAH et al., 2001).

Segundo Mollah e colaboradores (2004), no processo de eletroflotação e flotação, o transporte de massa pode ser mais eficiente por meio do aumento da turbulência ou mistura. A mistura do fluido pode ser aumentada, aumentando a taxa de fluxo dentro do reator de eletroflotação. O aumento do nível de turbulência ajuda a reduzir a passivação das placas dos eletrodos.

2.4.2.1.3.8 Consumo dos eletrodos e de energia elétrica

É possível quantificar a massa do eletrodo (m_{el}) consumida durante a eletrólise, pela Equação 2.7.

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n e^{-}} \quad (2.7)$$

Onde:

i = intensidade de corrente (A);

t = tempo de aplicação da corrente (s);

M = massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1});

F = constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$);

$n e^{-}$ = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo.

A intensidade de corrente elétrica utilizada no processo da eletroflotação vai determinar a quantidade de metal que será oxidada no ânodo.

O consumo de energia elétrica por m^3 de efluente tratado pelo processo de eletroflotação em fluxo contínuo pode ser calculado por meio da Equação 2.8.

$$CE = \frac{1}{1000} \left(\frac{E_{MED} I_e}{Q_v} \right) \quad (2.8)$$

Onde:

CE = consumo energético por unidade de volume do efluente tratado (kWh m^{-3});

E_{med} = potencial médio de célula eletroquímica (V);

I_e = intensidade de corrente elétrica de eletrólise (A);

Q_v = vazão volumétrica de alimentação ($\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$).

2.4.2.1.4 Eletrodos do tipo DSA[®]

A eficiência do processo eletroquímico está fortemente relacionada à escolha do material do ânodo. Pesquisas sobre novos materiais eletroquímicos têm sido dirigidas à procura de revestimentos relativamente finos e que apresentem um alto poder catalítico, seletividade e tenham alta resistência mecânica (ALVES et al., 2000).

De acordo com Trasatti (2000), os primeiros experimentos sobre as propriedades fundamentais dos ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®], do inglês - *Dimensionally Stable Anodes*) tiveram sua origem na década de 60 quando Beer descobriu que óxidos de metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros. A partir dessa descoberta, intensificaram-se as investigações das propriedades fundamentais e eletrocatalíticas dos eletrodos revestidos por óxidos condutores.

Os DSA[®] são preparados a partir de uma solução de sais precursores por meio de decomposição térmica e posterior borrifação ou pincelamento da mistura de óxidos sobre a base metálica, normalmente titânio, sob temperatura e fluxo de O₂ adequado (MOUSTY et al., 1999). A composição utilizada neste trabalho foi de 34 % de óxido de rutênio (RuO₂) e 66 % de óxido de titânio (TiO₂), sendo representada por Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂. Essa composição permite que a mistura dos óxidos mantenha uma estrutura rutilica muito próxima da estrutura do RuO₂ puro, garantindo o caráter eletrocatalítico (atribuído ao rutênio) permitindo ao mesmo tempo a estabilidade mecânica satisfatória face à matriz suportada pelo TiO₂.

Uma característica favorável apresentada pelos DSA[®] é a sua extensa área superficial decorrente de sua preparação pela técnica de decomposição térmica, numa faixa de temperatura entre 350 a 500 °C, o que ocasiona na camada de óxido inúmeras fendas, fissuras e micro rachaduras. Este fato ocorre principalmente devido as diferenças no coeficiente térmico dos óxidos constituintes e da propriedade de segregação apresentada por alguns óxidos (ZANTA, 2000).

De acordo com Ríó (2011), os DSA[®] possuem grande estabilidade química e eletroquímica, e como consequência de sua alta banda de valência, possuem geralmente alto sobrepotencial para evolução do O₂ e alta condutividade elétrica.

Os DSA[®] apresentam as seguintes vantagens em relação aos demais tipos de eletrodos (ZANTA, 2000):

- Sobrepotencial anódico reduzido;
- Estabilidade dimensional, permitindo desenho mais favorável de célula industrial;
- Maior tempo de durabilidade;
- Facilidade de utilização como tela expandida, resultando numa forma física a qual favorece a liberação do gás produzido;
- Mais leve e maior versatilidade de fabricação de acordo com a exigência do desenho da célula;
- Maior área eletroquimicamente ativa;
- Menor custo de operação;

- Menor consumo de energia.

Tais propriedades têm incentivado a sociedade científica a estudar a atividade eletrocatalítica dos DSA[®] na oxidação de substâncias orgânicas visando a aplicação no tratamento de efluentes. Os resultados têm sido promissores e várias pesquisas comprovam a eficiência destes eletrodos tanto na mineralização dos compostos orgânicos quanto na oxidação seletiva a substâncias menos tóxicas (ZANTA et al., 2003; RAMALHO et al., 2010; DOS SANTOS et al., 2014; MEDEL et al., 2015; TAVARES et al., 2016).

2.4.2.1.5 Vantagens e desvantagens da eletroflotação

Atualmente os processos eletrolíticos são comparáveis com outras tecnologias de tratamento em termos de custo, podendo em alguns casos serem mais eficientes e mais compactos. Para algumas situações, as tecnologias eletroquímicas podem ser a etapa indispensável para tratar efluentes que contenham poluentes resistentes (CHEN, 2004).

Em função de seu pequeno tempo de retenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de áreas menores e reatores compactos, inclusive com características de mobilidade para atendimento a diversas áreas.

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

Segundo Nahui e colaboradores (2008), as principais vantagens da eletroflotação em relação à flotação tradicional são a rápida taxa de remoção de partículas, o alcance simultâneo de flotação e coagulação, menor quantidade de lodo formado e fácil instalação e utilização.

Crespilho e Rezende (2004) citam como vantagens do processo de eletroflotação o fato de que ao invés de usar produtos químicos ou microrganismos os sistemas empregam elétrons para facilitar o tratamento de efluentes; a eletroflotação requer equipamentos simples e de fácil operação, em que a corrente e o potencial aplicado, podem ser medidos e controlados de maneira automatizada; os flocos formados são mais estáveis, podendo ser melhor removidos por filtração; as bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o contaminante ao topo da solução, onde pode ser concentrado e removido mais facilmente; a célula eletrolítica é eletricamente controlada, não necessitando de dispositivos adicionais, o que requer menos manutenção e variando a

densidade de corrente dá-se a possibilidade de variar a concentração do gás no meio, teoricamente aumentando a colisão das bolhas.

A seleção apropriada do material do eletrodo e das condições da solução permite obter ótimos resultados para processos específicos de separação (HOSNY, 1996; MOLLAH et al., 2004).

Os processos eletrolíticos apresentam, porém, algumas desvantagens (CRESPILHO & REZENDE, 2004): os eletrodos precisam ser substituídos regularmente, caso sofram passivação; o uso de energia elétrica pode ser caro em muitos lugares; uma película de óxido impermeável pode ser formada sobre o cátodo, o que conduz à perda da eficiência da célula eletrolítica e é requerida alta condutividade do efluente.

Segundo Nunes (2001), os custos de instalação, operação e manutenção são de grande importância na escolha do sistema de tratamento a ser adotado, principalmente para pequenas e médias indústrias. Além disso, em comparação às unidades de tratamento físico-químico, a eletroflotação leva grande vantagem em relação a outros sistemas convencionais, pois ocupam menor área quando dispostas de maneira a aproveitar ao máximo as paredes divisórias da instalação.

Estações compactas de eletroflotação são geralmente utilizadas em pequenas indústrias, são de baixo custo e ocupam menor espaço (CERQUEIRA, 2006).

2.4.2.1.6 Eletroflotação no tratamento de água de produção de petróleo

Nascimento (2003) estudou o processo de eletroflotação aplicado na remoção de óleo em emulsões óleo-água sintética, num reator em escala de bancada. Os eletrodos eram compostos por placas de aço inox expandido, como cátodo, e ânodos do tipo DSA[®]. Nesse estudo, foi avaliada a influência da intensidade de corrente elétrica (0,30; 0,50; 0,80; 1,20; 2,40 e 3,60 A), da concentração de cloreto de sódio (15000, 25000 e 35000 ppm), do agente floculante (4,0; 8,0; 16,0 e 32,0 ppm) e da concentração inicial de óleo na emulsão (200; 300; 400; 500; 700 e 1050 ppm) na taxa de remoção de óleo do efluente tratado. O autor concluiu que: a taxa de remoção do óleo foi fortemente afetada pela concentração inicial do óleo e que o aumento da intensidade de corrente e da concentração de NaCl favorecem a remoção de óleo, aumentando a taxa de remoção de 89 a 97 %.

Santos e colaboradores (2005) estudaram a viabilidade da aplicação da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida

de petróleo. Utilizou-se um par de eletrodos DSA[®] como material eletródico, durante 10 h de eletrólise. Foi avaliada a influência da densidade de corrente e da concentração da água produzida. Na primeira etapa, fixou-se a concentração do efluente (diluição de 50 % da água de produção) e variaram-se as densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm⁻²). Para todas as densidades de corrente foi observada a redução da concentração de carbono, no entanto, ocorreu apenas um ligeiro aumento da eficiência do processo em função do aumento da densidade de corrente: 41, 47 e 50 % de redução da concentração de carbono para as densidades de 25, 50 e 100 mA cm⁻², respectivamente após 8 h de eletrólise. O aumento da eficiência do processo não foi proporcional ao aumento da densidade de corrente, pois parte da corrente aplicada foi utilizada em reações paralelas, como a reação de desprendimento de oxigênio ou cloro que ocorrem simultâneas a reação de oxidação. Na segunda etapa fixou-se a densidade de corrente em 100 mA cm⁻² e variou-se a concentração da solução em 25, 50 e 100 % da água produzida em solução. O tratamento mostrou-se eficiente para o tratamento de solução diluída (25 % de água produzida), tendo sido observado a redução de 100 % de carbono após 8 h de eletrólise.

Mansour e Chalbi (2006) realizaram um estudo de remoção de óleo em emulsões óleo-água por meio do processo de eletroflotação. Os ânodos eram compostos por titânio coberto com óxido de rutênio e os cátodos de placas de aço e a célula de flotação era constituída por uma coluna de 30 mm de diâmetro e 500 mm de altura. A solução era composta de NaCl a 3,5 %. Nesse estudo, foram avaliados os efeitos da densidade de corrente e concentração do agente coagulante no desempenho do processo de eletroflotação. Para esse fim, a densidade de corrente variou de 30,0 a 180,0 A m⁻² e a concentração do agente coagulante variou de 0,0 a 60,0 mg dm⁻³. A taxa de remoção de óleo foi de 70 % nas condições ótimas (120,0 A m⁻²), sem o uso de NaCl. Na presença de NaCl (3,5 %) subiu para 75 %; e com a utilização da concentração ótima do agente coagulante (40,0 mg dm⁻³) e NaCl, a taxa de remoção atingiu um índice de 99,5 %.

Dos Santos e colaboradores (2007) estudaram a aplicação do processo de eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. Foi utilizado um efluente sintético, preparado na proporção de 33 litros de água para 50 mL de petróleo bruto. Utilizou-se uma célula eletroquímica de compartimento único, em forma de reator cilíndrico vertical, operando em sistema contínuo. Como material anódico utilizou-se o DSA[®] comercial, e como material catódico o aço 316. A eletrólise ocorreu com densidade de corrente constante (20 mA cm⁻²),

variando-se a vazão de entrada (800 e 1200 mL h⁻¹) e foi avaliada por meio das análises de TOG e DQO. Os resultados mostraram que foi possível obter remoções de TOG superiores a 90 % em ambas as vazões, após poucos minutos de eletrólise.

Nahui e colaboradores (2008) utilizaram eletrodos DSA[®] no processo de eletroflotação para o tratamento de águas oleosas. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente elétrica, concentração de óleo e concentração de NaCl. Foi observada uma remoção de 99,71 % do TOG, para uma densidade de corrente de 233,76 A m⁻², concentração inicial de óleo de 1050 ppm e concentração de NaCl de 35000 ppm.

Gargouri e colaboradores (2014) estudaram a aplicação da tecnologia eletroquímica para o tratamento de água de produção utilizando eletrodos de dióxido de chumbo (PbO₂) e de boro dopado com diamante (BDD). Foram conduzidos estudos com diferentes densidades de corrente (30, 50 e 100 mA cm⁻²). A remoção de DQO foi de aproximadamente 85 % e 96 % usando PbO₂ e BDD alcançada após 11 e 7 h, respectivamente, para uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻².

Cunha e Dutra (2014) aplicaram a eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo, visando principalmente a remoção de matéria orgânica (DQO). Utilizou-se como cátodo, aço inox, e, como ânodo, titânio revestido com óxido de rutênio. As tensões aplicadas variaram de 2,5 e 5,5 V. Os tempos de flotação foram 10, 20, 30, 40 e 50 min. Após 50 min de flotação, sob tensões de cerca de 5,5 V, os resultados apontaram uma considerável queda da carga contaminante (95,7 %). Os autores concluíram que o aumento do tempo e da tensão influencia positivamente o processo de remoção de matéria orgânica.

Morais e colaboradores (2015) estudaram o tratamento de água produzida usando o processo eletroquímico de oxidação avançada. Foram utilizados ânodos DSA[®] e avaliadas três densidades de corrente (10, 20 e 30 mA cm⁻²), a temperatura ambiente (25 °C). Para acompanhar o processo de degradação foi avaliada a DQO. Os resultados mostraram que o processo de degradação é dependente da densidade de corrente aplicada e o melhor desempenho foi obtido com a densidade de corrente de 20 mA cm⁻², que removeu cerca de 96 % de DQO.

2.4.2.2 Filtração

Segundo Huisman (1974), filtração é uma ação de purificação em

que a água ou efluente escoar por um meio poroso, onde há a remoção parcial do material suspenso e do material coloidal, bem como a remoção de microrganismos presentes no efluente.

Os mecanismos responsáveis pela remoção de partículas durante a filtração com ação de profundidade são complexos e influenciados principalmente pelas características físicas e químicas das partículas, da água e do meio filtrante, da taxa de filtração e do método de operação dos filtros. Considera-se a filtração o resultado da ação de três mecanismos distintos: transporte, aderência e desprendimento (DI BERNARDO, 2003).

A filtração pode ser de forma rápida ou lenta, dependendo da taxa de filtração aplicada, teor dos contaminantes e qualidade final do produto ou efluente. A fim de aumentar a produtividade, a filtração é precedida por unidades de pré-tratamento. Nas unidades industriais petrolíferas a filtração é também utilizada em efluentes contaminados com óleo (DI BERNARDO et al., 1999).

De acordo com Igunnu e Chen (2012) a filtração é amplamente utilizada para a remoção de TOG e carbono orgânico total da água produzida. Os meios filtrantes comumente utilizados são a areia, cascalho, antracito e casca de noz. Este processo não é afetado pela salinidade da água e pode ser aplicado a qualquer tipo de água produzida, além de ter um consumo de energia mínimo. No entanto, o meio filtrante tem o seu tempo de uso limitado, sendo necessária a sua limpeza ou substituição em um curto período de tempo quando comparado a outros processos de tratamento. Porém, a eficiência da filtração pode ser melhorada se outros processos forem aplicados à água de alimentação antes da filtração.

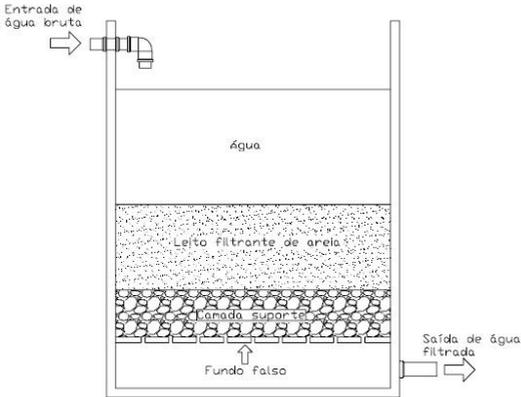
2.4.2.2.1 Filtração em meio granular

Os leitos granulares podem ser constituídos de sólidos, como areia, pedregulho, coque e carvão, e utilizados como meio filtrante para purificar água ou soluções químicas contendo pequenas quantidades de partículas em suspensão. Frequentemente esses leitos são constituídos por camadas de diferentes materiais e diferentes tamanhos de partículas entre as camadas (STEVENSON, 1997).

Quando o meio granular constitui-se de areia, com taxas elevadas de filtração (usualmente acima de $180 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) (Figura 2.4), ocorre a filtração com ação de profundidade, de modo que a purificação da água ocorre pela remoção de partículas em suspensão que ficam depositadas ao longo da altura do meio filtrante. A filtração com ação superficial

ocorre com o escoamento da água através de um meio granular constituído com areia mais fina, grãos menores que 0,5 mm (RITTMANN, 1990).

Figura 2.4 - Filtração em meio granular.



Fonte: Do autor.

A captura de pequenas partículas durante a filtração através de um meio poroso é dividida em duas etapas distintas, porém complementares: transporte das partículas até a superfície dos grãos constituintes do meio filtrante e aderência dessas partículas a essa superfície ou a outras previamente retidas. O desprendimento e arraste dessas partículas devem ocorrer durante a lavagem do meio filtrante e pode também ocorrer durante a filtração (IVES, 1975).

De acordo com Ives (1975), os principais mecanismos de transporte envolvidos no processo de filtração são: ação de coar, difusão, sedimentação, interceptação, ação hidrodinâmica e impacto inercial.

O processo de filtração rápida se baseia em quatro ações: filtração mecânica, sedimentação e adsorção, efeitos elétricos e alterações biológicas, em menor nível. A filtração mecânica é considerada como responsável pela remoção de grandes partículas na superfície da areia. Sendo considerado que é possível que partículas de qualquer tamanho sejam retiradas em pontos próximos ou nos pontos de contato entre grãos de areia, caso ocupem uma linha de fluxo próxima aos pontos de contato, sendo que a remoção de partículas nestes pontos é chamada de filtração intersticial. Os espaços vazios entre os grãos de areia, que atuam como diminutas câmaras de sedimentação levam as partículas em

suspensão a aderirem “as paredes dos espaços vazios, devido à camada gelatinosa previamente depositada pelas partículas que foram removidas” (BABBITT, DOLAND & CLEASBY, 1976).

No interior do meio filtrante pode ocorrer, de maneira simultânea e contínua, a aderência, o desprendimento e o arraste de partículas. Esse desprendimento parece estar relacionado à instabilidade causada pelo choque de novas partículas sobre os depósitos formados no topo dos grãos, os quais criavam avalanches de partículas dentro da camada filtrante (ARMITHARAJAH, 1988).

A seleção do meio filtrante é baseada na eficiência requerida na retenção das menores partículas da suspensão e na vida útil do meio filtrante nas condições de filtração. Perry e Green (1999) ressaltam que a seleção do tipo de meio filtrante é a decisão mais importante no sucesso da operação de filtração, pois a escolha correta do elemento filtrante é que vai determinar a eficiência de remoção do filtro.

Para Haman e colaboradores (1994), a eficiência de filtração dos filtros de areia é medida pela sua capacidade de remover partículas de um determinado tamanho, e seu valor aumenta com a redução da granulometria do elemento. Areias muito grossa podem resultar em filtração ineficiente e permitir a obstrução dos emissores, enquanto areias muito fina podem obstruir rapidamente seus poros e requerer retrolavagens frequentes.

Di Bernardo (2003) cita que para a filtração rápida descendente, de forma geral, o meio filtrante é constituído de camada única de areia – com 0,6 a 0,8 m de espessura e grãos com tamanhos de 0,42 a 1,41 mm. O meio filtrante fica assentado sobre uma camada suporte de pedregulho – com espessura da ordem de 0,5 m e grãos que variam desde 2,4 até 75 mm.

No Brasil, não existem normas específicas para a caracterização de material filtrante utilizado em filtros de areia para água de produção de petróleo, havendo somente a NBR 11799 (ABNT, 2016), que fixa as condições para recebimento e colocação de areia, antracito e pedregulho como camada suporte em filtros de abastecimento público de água.

Haman e colaboradores (1994) indicaram que, para a seleção correta da areia utilizada em filtros devem ser utilizados dois parâmetros característicos: diâmetro efetivo médio das partículas e coeficiente de uniformidade.

O conhecimento das características dos materiais filtrantes é imprescindível para se projetar um sistema de filtração. O tamanho dos grãos e sua distribuição de tamanhos são definidos por meio de ensaios granulométricos (conforme NBR-7181, 2016). A partir da curva de

distribuição granulométrica são definidos os parâmetros que caracterizam o meio filtrante (DI BERNARDO, 2003).

O tamanho efetivo (D10) corresponde ao tamanho equivalente a 10 % do material (pesado), que passa pelas peneiras. O coeficiente de uniformidade (CU) é a relação entre os tamanhos dos grãos correspondentes a 60 % e 10 % do material que passa pelas peneiras. A penetração de impurezas ao longo do meio filtrante está relacionada a esse coeficiente. Quanto menor o valor de CU, mais uniforme será o material granular, e, portanto, mais profunda será a penetração de impurezas e mais longa será a duração da carreira de filtração (DI BERNARDO, 2003).

A porosidade e a massa específica do meio filtrante também são parâmetros importantes a serem considerados.

A porosidade afeta diretamente a velocidade da água necessária para a limpeza dos filtros, a perda de carga no meio fixo e a capacidade de retenção das impurezas. É definida como sendo a relação entre o volume de vazios e o volume total do meio filtrante. Pode ser determinada colocando-se certa massa do material filtrante com massa específica conhecida em uma coluna transparente que tenha o seu diâmetro interno conhecido. Obtendo a altura ocupada pelo material filtrante é possível calcular o volume total ocupado por ele. O volume dos grãos será a massa total dividida pelo peso específico. O volume de vazios será o volume total menos o volume dos grãos (AWWA, 1999).

A massa específica é definida como sendo a massa do material dividida pelo seu volume. Esse parâmetro do elemento filtrante é de extrema importância, pois afeta a expansão e o fluxo de retrolavagem, além de interferir no cálculo de perda de carga. Grãos de densidade mais elevada, mas com o mesmo diâmetro exigem maiores taxas de lavagem para obter a fluidificação. Os materiais comumente utilizados como elementos filtrantes, apresentam as seguintes massas específicas: areia – 2650 a 2670 kg m⁻³; antracito – 1400 a 1700 kg m⁻³ e granada – 4100 a 4500 kg m⁻³ (DI BERNARDO & DANTAS, 2005).

De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), o método mais utilizado para a determinação da massa específica é o do picnômetro, mas também pode ser calculada, semelhante ao método de determinação da porosidade. Utilizando uma coluna transparente com diâmetro interno conhecido, coloca-se o material filtrante e água. O volume da água mais o volume dos grãos é igual ao volume total. Conhecendo o peso específico da água a qualquer temperatura, pode-se determinar o volume real ocupado pela água, pois o volume da água é igual a sua massa, dividida pelo peso específico. O volume dos grãos é igual à

massa do material dividido pela massa específica deste. Conhecendo o volume real e a massa, é possível saber o peso específico.

2.4.2.2.2 *Limpeza do meio filtrante*

Segundo Massarani (2002), como a maioria dos filtros industriais opera sob pressão constante, o aumento da perda de carga tem como consequência a redução na taxa de filtração, exigindo que sejam executadas medidas capazes de restaurar a capacidade de filtração dos equipamentos. Essa medida é conhecida como “regeneração”, que consiste na limpeza do meio filtrante.

Na maioria dos casos, a limpeza do meio filtrante é feita por reversão de fluxo, utilizando-se uma corrente de fluido limpo, sob pressão elevada o suficiente para desagregar o material retido nos interstícios do meio poroso. O método de “*backpulsing*” (BP) consiste em reduzir o fenômeno de colmatação, melhorando a taxa de filtração e estendendo o intervalo de limpeza. É um processo que ocorre contrário a pressão do sistema, no qual o líquido permeado é forçado contra o meio filtrante, no sentido da alimentação, deslocando as partículas depositadas em sua superfície (SONDHI e BHAVE, 2001).

Os filtros descendentes normalmente são lavados aplicando-se um escoamento ascendente, com velocidade capaz de assegurar a expansão adequada do meio filtrante. Pode ser lavado somente com água ou com ar e água. Para uma lavagem eficiente recomenda-se que a expansão do leito atinja cerca de 40 % de sua altura. Dependendo da granulometria, a lavagem pode ser feita com velocidades ascensionais entre 0,7 e 10,5 m min⁻¹, com tempo de lavagem variando entre 7 e 10 min (DI BERNARDO, 2003).

A retrolavagem com água é o processo utilizado para a limpeza de filtros rápidos em estações de tratamento de água. Na retrolavagem um fluxo de água ascendente é utilizado para a fluidificação do meio filtrante. Para haver a limpeza do filtro o meio filtrante deve estar parcialmente ou totalmente fluidificado e para isso necessita de uma velocidade mínima de fluidificação (HENDRICKS, 2011).

Num meio estático saturado as pressões entre os grãos são devidas à resultante das forças peso e empuxo. Essa resultante é reduzida durante a retrolavagem devido às forças de arraste que agem sobre os grãos. Em determinado ponto, ao atingir-se uma velocidade, essas pressões entre os grãos tornam-se zero, ponto a partir de onde a fluidificação é iminente. Qualquer velocidade acima dessa vai fluidificar o meio filtrante e a perda de carga torna-se constante (HENDRICKS,

2011).

2.4.2.2.3 Filtração no tratamento da água de produção de petróleo

Como os filtros são, em geral, afetados pela presença de óleo na água, o óleo deve ser retirado do efluente antes do processo de filtração.

Tratamentos bem-sucedidos da água de produção geralmente requerem operações de pré-tratamentos, na qual diferentes contaminantes são removidos (ÇAKMAKCI et al., 2008). Dentre as técnicas de separação mais investigadas para a remoção de óleos, graxas e sólidos suspensos estão a filtração em leito granular e em meio rígido e a microfiltração tangencial em meio cerâmico.

Em acordo com os processos de filtração, Carvalho e colaboradores (2001) estudaram a utilização de polímeros porosos no tratamento de água de produção como recheio de uma coluna filtrante, obtendo uma redução de 89,1 % do TOG inicial.

Rosa e colaboradores (2009) estudaram a microfiltração tangencial no tratamento de água de produção de petróleo. O sistema de filtração utilizado foi constituído por um meio filtrante do tipo cerâmica porosa envolta por uma carcaça de PVC com tomadas para alimentação da suspensão e retirada de concentrado tangencial à superfície do meio filtrante. A operação foi conduzida sob vácuo, sendo o filtrado retirado na direção axial do filtro. A suspensão testada foi obtida a partir de um tratamento preliminar da água produzida por oxidação química seguida de coagulação-floculação. O desempenho do filtro foi medido em termos da turbidez do filtrado e da eficiência de remoção de óleos e graxas. A turbidez final média alcançada foi de 1,6 uT, tendo sido atingido cerca de 80 % de eficiência na remoção de óleos e graxas.

A filtração com *moringa oleífera lam* para o tratamento de água produzida foi estudada por Vasconcelos e colaboradores (2010). Os autores compararam a eficiência de remoção do teor de óleos e graxas de água produzida sintética utilizando a casca e a torta da moringa, que apresentaram elevados percentuais em remoção de TOG, 99,36 % e 99,28 %, respectivamente. Os resultados obtidos mostraram que esses meios filtrantes foram eficientes na separação óleo/água.

Lima e colaboradores (2011) estudaram o desenvolvimento de um sistema de filtração aplicado ao tratamento de água produzida sintética. O sistema consistiu num reservatório acoplado ao filtro, um cilindro graduado com capacidade de 2000 mL (recipiente do filtrado), um kitassato e uma bomba de vácuo. O meio filtrante utilizado foi um cilindro de polietileno sintetizado oco (diâmetro externo 35,8 mm;

diâmetro interno 30,1 mm; altura 26,3 mm; profundidade 22,2 mm) com tamanho de poro médio de 1 μm . A eficiência do sistema de filtração foi verificada por meio das análises de TOG e STD. Os resultados mostraram uma eficiência de redução de 83 e 87 % de STD e TOG, respectivamente. Os resultados obtidos por meio da filtração foram satisfatórios, porém, os autores relatam que o TOG prejudicou a filtração. Uma possível causa disso foi a deposição de um filme de óleo sobre a superfície filtrante ou a formação de lamas compostas por óleos e partículas suspensas, colmatando os poros do filtro.

2.4.2.3 Processo Integrado

Devido ao volume e a complexidade da água de produção de petróleo o seu tratamento é um grande problema para as indústrias petrolíferas que estimulam o desenvolvimento de novas tecnologias. Diversos estudos têm sido realizados para desenvolver uma tecnologia adequada para o tratamento deste resíduo, tais como coagulação/floculação, acidificação, filtração, processos de separação por membranas, processos oxidativos avançados e tratamento biológico (CAMPOS et al., 2001; AZEVEDO et al., 2004; ÇAKMAKCI et al., 2008). Porém, quando utilizados isoladamente, esses processos não são eficientes para tratar este resíduo em sua totalidade (LEFEBVRE e MOLETTA, 2006). Portanto, para tratar a água de produção de petróleo com eficiência, se torna necessário combinar duas ou mais tecnologias (ÇAKMAKCI et al., 2008).

A seguir são citados alguns exemplos de estudos de aplicação de sistemas integrados propostos para o tratamento de água de produção de petróleo.

Rosa (2002) estudou a separação/remoção de óleos emulsificados em água utilizando um processo baseado nas técnicas de floculação pneumática em linha, seguida de separação por flotação (denominado de processo de Floculação-Flotação ou processo FF). Nas melhores condições operacionais do estudo, utilização de um floculador tipo serpentina de 20 elementos de mistura (MS-20), concentração de 2 mg L^{-1} de floculante (PVA) e vazão de ar de 40 L min^{-1} , foram removidos 87 % da turbidez e 91 % do TOG.

Gomes (2009) estudou o tratamento de água produzida de petróleo por meio do processo de Fenton, eletroflotação e a combinação destes. Foram avaliados os processos de eletroflotação e Fenton isoladamente, otimizando os seus parâmetros para avaliar o processo

combinado eletroflotação/Fenton. O processo Fenton, com utilização de 100 mg L^{-1} de íons Fe^{2+} e 500 mg L^{-1} de H_2O_2 obteve uma remoção de óleo da ordem de 94,92 %, após 150 min de tratamento. Para o processo de eletroflotação operando nas condições otimizadas (diferença de potencial de 5,0 V), obteve-se uma remoção de óleo de 98 % após 40 min de tratamento. O processo combinado utilizando os parâmetros otimizados para cada processo, obteve remoção de óleo na ordem de 98 % após 10 min de tratamento. O processo combinado mostrou ser mais eficiente que os processos isoladamente.

De Oliveira (2012) estudou o processo combinado eletroflotação/Fenton em reator de reciclo fechado para o tratamento de água produzida. Para o processo de eletroflotação operando em condições otimizadas, diferença de potencial de 5 V e vazão de 100 L h^{-1} , obteve-se uma eficiência de 97 % de redução do TOG para 40 min de tratamento. Após a otimização do processo de eletroflotação, foi adicionado continuamente o reagente Fenton favorecendo a reação continuada em função do tempo de operação na razão molar de $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$: 6:1. Nessas condições, foram atingidos valores de remoção na ordem de 96 % após 15 min de tratamento. Os autores concluíram que o processo Fenton combinado ao processo de eletroflotação melhorou o percentual de remoção comparado ao processo único da eletroflotação, pois a combinação dos processos promoveu uma remoção similar em menor tempo de tratamento.

Da Silva e colaboradores (2012) estudaram a integração dos processos de flotação por ar induzido (FAI) e foto-Fenton para a remoção/degradação de orgânicos presentes na água produzida. Os experimentos foram conduzidos em um flotor em coluna e um reator de lâmpada anular para as etapas de flotação e fotodegradação, respectivamente. Para as concentrações estudadas, a melhor condição encontrada para o processo de flotação foi de $0,029 \text{ g L}^{-1}$ para o surfactante EO 7 com constante de velocidade de $0,1765 \text{ m}^{-1}$, na qual se obteve uma taxa de remoção de xileno de 98 % após 30 min de tratamento. Para o processo foto-Fenton foram alcançadas eficiências de 90,5 e 89 % utilizando 1 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 e 0,26 mM de Fe^{2+} e 150 mM H_2O_2 , respectivamente, em 20 min de experimento. No final do experimento (90 min) pode ser atingida a mineralização total da carga orgânica (100 %). Com a integração dos processos, foi obtida uma remoção de 100 % de toda a carga orgânica em 20 min de tratamento, sendo 15 min de FAI e 5 min de foto-Fenton. Os autores concluíram que a integração dos processos foi a melhor opção.

Mendonça e colaboradores (2014) estudaram o tratamento de

água de produção de petróleo por flotação seguida de oxidação avançada. O processo de flotação avaliado, operou por um período de 2,5 h, mantendo-se uma aeração constante de $1,76 \text{ L h}^{-1}$, sob uma agitação de 1050 rpm a $28 \text{ }^\circ\text{C}$, e resultou numa redução de aproximadamente 47 % do TOG do efluente. Após a combinação do processo de flotação com o processo de foto-Fenton usando radiação solar, foi alcançada uma eficiência global na remoção do TOG, de aproximadamente 89 %. Os autores concluíram que a combinação dos processos estudados foi a opção que permitiu maior percentual de remoção do TOG do efluente.

Como pode ser observado nos estudos citados anteriormente, uma série de autores aponta a integração de processos como sendo uma solução mais adequada para o tratamento de água de produção de petróleo.

Dessa forma, visando encontrar uma tecnologia que seja adequada para o tratamento de água de produção de petróleo, esta pesquisa propôs a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, uma vez que não foi encontrada na literatura, nenhuma referência ao tratamento integrado dessas tecnologias.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

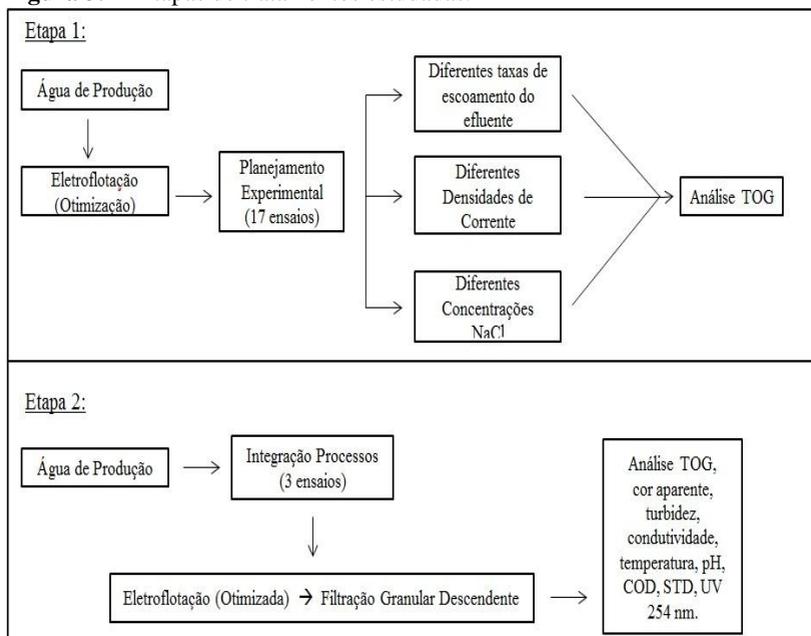
As investigações experimentais foram realizadas no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA), localizado no Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis.

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente foi estudada em um reator eletroquímico a montante do meio filtrante, aplicado no tratamento de água de produção de petróleo, no qual se fez a separação e remoção de óleo em uma emulsão óleo-água sintética produzida em laboratório.

O estudo foi realizado em duas etapas, conforme pode ser observado na Figura 3.1. Na Etapa 1 foi realizada a otimização do processo de eletroflotação, e na Etapa 2 foi realizada a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente.

Figura 3.1 - Etapas de tratamentos estudadas.



Fonte: Do autor.

3.1.1 Ensaios preliminares

Antes das Etapas 1 e 2 serem iniciadas, foram realizados alguns ensaios preliminares para a determinação dos parâmetros de projeto dependentes das características do meio filtrante, os quais são: o diâmetro efetivo, o coeficiente de uniformidade, a porosidade, as perdas de carga no sistema durante o processo de retrolavagem e a velocidade de aproximação da água durante o processo de retrolavagem, para que se possa garantir a expansão do meio filtrante necessária para a limpeza.

Para a obtenção desses parâmetros, três tipos de ensaios foram realizados: análise granulométrica, ensaio de porosidade e ensaio de expansão.

3.1.1.1 Análise granulométrica

Os ensaios granulométricos foram realizados em triplicata para a caracterização da areia utilizada como meio filtrante de acordo com o método descrito pela NBR-7181 (ABNT, 2016). A partir da curva granulométrica obteve-se o diâmetro máximo, mínimo e efetivo, o coeficiente de uniformidade e o diâmetro médio equivalente dos grãos de areia.

3.1.1.2 Ensaio de porosidade

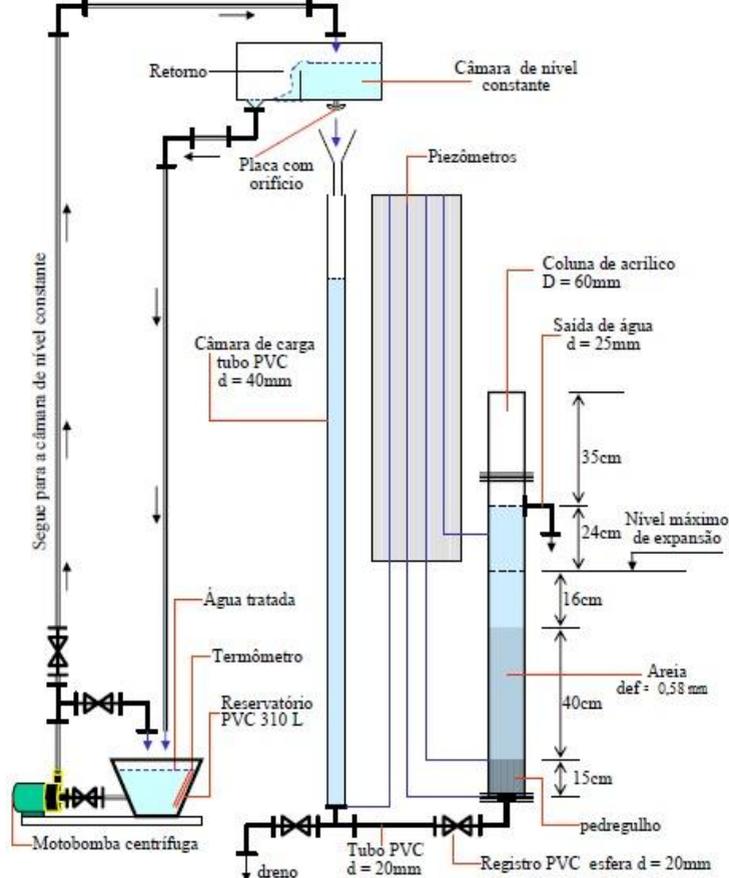
A porosidade do meio filtrante e a massa específica da areia utilizada como meio filtrante foram determinadas em triplicata, de acordo com a metodologia descrita pela *American Water Works Association* (AWWA, 1999).

3.1.1.3 Ensaio de expansão

Os ensaios de expansão foram realizados experimentalmente para a determinação da velocidade mínima de fluidificação e da perda de carga no meio filtrante, durante o processo de retrolavagem.

Estes ensaios foram realizados em triplicata em um sistema pré-existente no Laboratório de Águas da Lagoa do Peri (LALP), conforme pode ser observado na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Esquema do sistema piloto utilizado para a análise de expansão da areia durante o processo de retrolavagem.



Fonte: Emmendoerfer (2006).

Os ensaios foram realizados com água de torneira, a qual era bombeada para uma câmara de nível constante, de onde por gravidade, alimentava a câmara de carga do sistema piloto. Os parâmetros monitorados nesses ensaios foram: vazão, velocidade de aproximação (calculada por meio da vazão aferida), perdas de carga e expansão.

A vazão foi controlada por uma câmara de nível constante com escoamento por orifício. Para a obtenção de vazões diferentes era trocada a placa de orifício. A vazão foi aferida volumetricamente com o auxílio de uma proveta graduada e um cronômetro.

As perdas de carga durante a expansão do meio filtrante foram aferidas por meio dos piezômetros instalados no filtro, conforme pode ser observado na Figura 3.2.

Para a determinação da expansão do meio filtrante, o sistema possui marcações na coluna de acrílico, onde a expansão pode ser visualizada, conforme pode ser observado na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Vista parcial do sistema piloto utilizado para a análise de expansão da areia durante o processo de retrolavagem.



Fonte: Emmendoerfer (2006).

Dessa forma, para cada orifício utilizado, aplicou-se uma vazão e ao estabilizar o sistema, era aferida a perda de carga, a vazão e a expansão do meio filtrante. A partir dos valores da vazão e da área interna da coluna, calculou-se a velocidade de aproximação. Com esses dados foram construídos os gráficos de velocidade de aproximação em função da expansão, e de velocidade de aproximação em função da perda de carga.

3.2 ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO SINTÉTICA

3.2.1 Composição da água de produção de petróleo sintética

A água de produção de petróleo utilizada nos experimentos era composta por uma mistura de água de torneira, óleo lubrificante comum (Ipiranga F1 Master Protection 20W50) e NaCl, denominada “água de estudo”.

O óleo lubrificante utilizado na produção da água de estudo tinha massa específica de $0,8787 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade dinâmica de $4,52 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$, na temperatura em que foram realizados os experimentos ($25 \pm 6 \text{ }^\circ\text{C}$).

A estabilidade da emulsão não foi testada, pois os experimentos foram realizados imediatamente após a preparação da água de estudo, assim como as análises de concentração de óleo das amostras.

A adição do NaCl a água de estudo, além de simular o efluente real, teve a finalidade de aumentar a condutividade do efluente e consequentemente diminuir a carga elétrica aplicada (GOLDER et al., 2005).

3.2.2 Preparo da água de estudo

Para cada ensaio experimental que foi realizado, a água de estudo era preparada no reservatório de entrada do sistema piloto, conforme pode ser observado na Figura 3.4, com as seguintes proporções: 400 L de água de torneira, 227,60 mL de óleo lubrificante (para uma concentração inicial de 500 mg L^{-1}), e as concentrações de NaCl variaram de 2960 a 13040 mg L^{-1} , de acordo com o planejamento experimental. A mistura da água de estudo foi realizada por uma bomba centrífuga de $\frac{1}{2}$ CV (Figura 3.4 A), a qual promoveu a recirculação do efluente dentro do próprio reservatório durante 30 min (Figura 3.4 B).

Figura 3.4 - Sistema utilizado para o preparo da água de estudo (A) e recirculação do efluente dentro do próprio reservatório (B).



Fonte: Do autor.

O objetivo do preparo da água de estudo era produzir emulsões com uma concentração inicial de óleos e graxas em torno de 500 mg L^{-1} , porém, devido às perdas de óleo que ficavam retidas na parte interna das tubulações, nas paredes do reservatório de recirculação e ainda que não emulsionava na água durante o preparado da emulsão, as concentrações de óleo obtidas no preparo da emulsão ficaram entre $120,13$ e $470,55 \text{ mg L}^{-1}$.

3.3 SISTEMA PILOTO

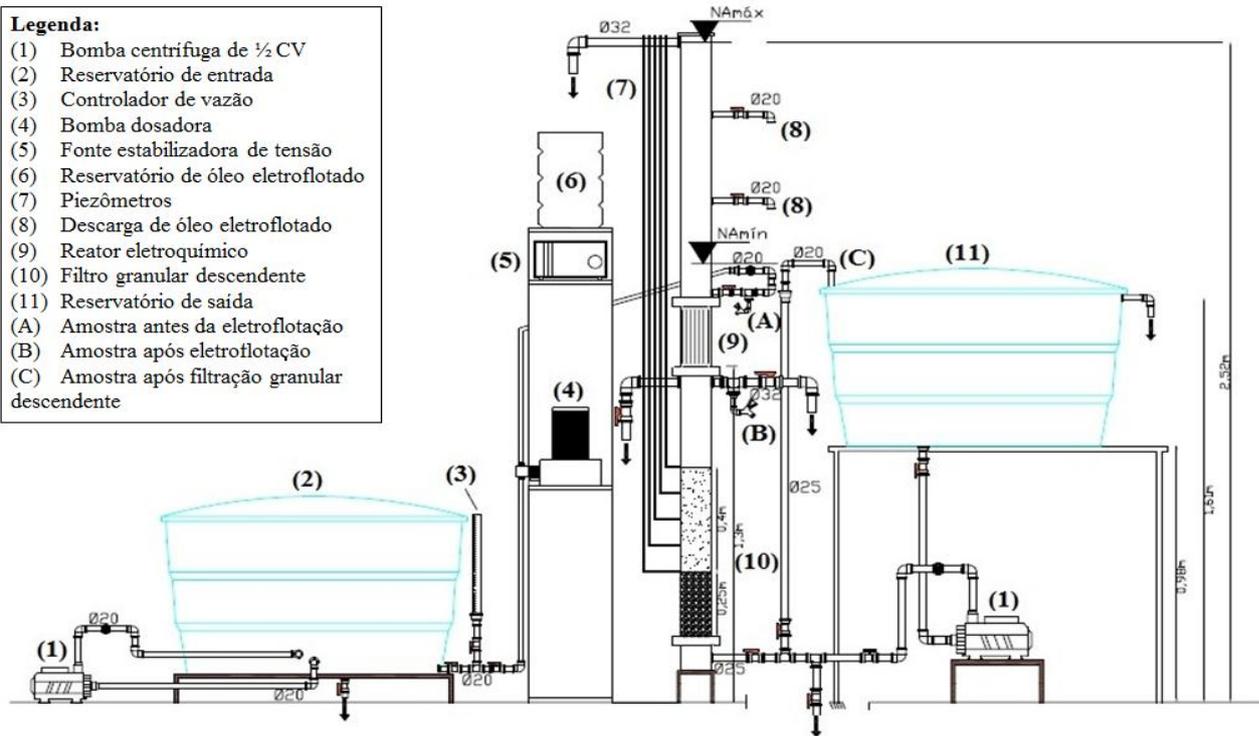
O sistema piloto foi projetado, desenvolvido e construído no Laboratório de Potabilização das Águas (LAPOA/UFSC).

O sistema piloto estudado nessa pesquisa foi composto basicamente pelo filtro granular descendente, pelo reator eletroquímico, por uma fonte estabilizadora de tensão (INSTRUTEMP – ITFA 5020), utilizada para a determinação da densidade de corrente, por duas bombas centrífugas de $\frac{1}{2}$ CV (Schneider – BC-98), uma foi utilizada para fazer a recirculação da água de estudo e a outra para o processo de retrolavagem, uma bomba dosadora (Grabe – DDM 130-07-PP/TF-1), utilizada para o controle da vazão de entrada da água de estudo, sistemas hidráulicos e elétricos e por dois reservatórios de 500 L de capacidade (entrada/saída), conforme apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Diagrama esquemático do sistema piloto onde ocorreu a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente.

Legenda:

- (1) Bomba centrífuga de ½ CV
- (2) Reservatório de entrada
- (3) Controlador de vazão
- (4) Bomba dosadora
- (5) Fonte estabilizadora de tensão
- (6) Reservatório de óleo eletroflotado
- (7) Piezômetros
- (8) Descarga de óleo eletroflotado
- (9) Reator eletroquímico
- (10) Filtro granular descendente
- (11) Reservatório de saída
- (A) Amostra antes da eletroflotação
- (B) Amostra após eletroflotação
- (C) Amostra após filtração granular descendente



Fonte: Do autor.

3.3.1 Filtro granular descendente

O filtro granular descendente consistiu em duas colunas de acrílico de 0,115 m de diâmetro interno e 1 m de comprimento cada.

O meio filtrante foi composto por uma camada de 0,40 m de areia com diâmetro efetivo de 0,58 mm e coeficiente de uniformidade de 1,59 (Figura 3.6 A) e camada suporte de 0,25 m de seixo rolado, com granulometria variando de 1/8" a 1/4" (Figura 3.6 B).

Os materiais utilizados para compor o meio filtrante preexistiam no LAPOA e foram reaproveitados.

Figura 3.6 - Meio filtrante (A) e camada suporte (B) utilizados no filtro granular descendente.



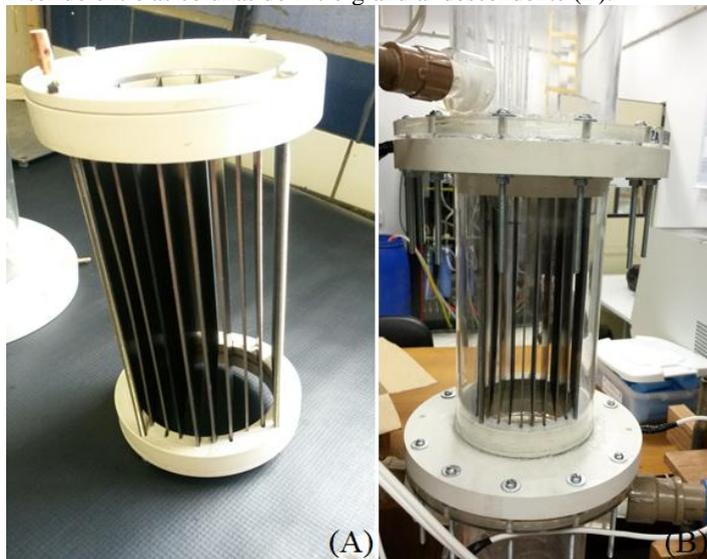
Fonte: Do autor.

3.3.2 Reator eletroquímico

Entre as colunas do filtro foi inserido o reator eletroquímico (Figura 3.7) que possui 0,115 m de diâmetro interno e um volume útil de 2,08 L.

Os eletrodos utilizados são compostos por cátodos de titânio e ânodos dimensionalmente estáveis do tipo DSA[®], compostos por $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Foi utilizado um arranjo de 10 eletrodos em paralelo, sendo 5 cátodos e 5 ânodos dispostos alternadamente, com área efetiva total de 785 cm² e distância entre os eletrodos de aproximadamente 0,8 cm.

Figura 3.7 - Montagem da célula eletroquímica (A) e reator eletroquímico inserido entre as colunas do filtro granular descendente (B).



Fonte: Do autor.

3.3.3 Funcionamento do sistema piloto

Após o preparo da água de estudo no reservatório de entrada, a alimentação dessa água ao sistema piloto era realizada por uma bomba dosadora (Figura 3.5, item 4), por meio de tubulações hidráulicas localizadas logo acima do reator eletroquímico (Figura 3.5, item 9), onde o processo de eletroflotação ocorria devido à diferença de potencial aplicada aos eletrodos por meio da fonte de energia (Figura 3.5, item 5).

O tempo de permanência ou o tempo médio de residência, tempo em que a água de estudo permaneceu no reator eletroquímico pode ser calculado pela Equação 3.1.

$$T = \frac{V}{Q} \quad (3.1)$$

Onde:

T = tempo médio de residência (h);

V = volume do reator eletroquímico (m³);

Q = vazão (m³ h⁻¹).

Após passar pelo reator eletroquímico, o óleo eletroflotado permanecia na superfície do reator, enquanto que a água de estudo clarificada descia e passava pelo filtro granular descendente. A saída da água de estudo filtrada foi realizada pela parte inferior do sistema piloto, onde tubulações hidráulicas destinavam essa água ao reservatório de saída por meio da gravidade (Figura 3.5, item C). O óleo eletroflotado foi coletado em um reservatório localizado na parte superior do sistema piloto (Figura 3.5, item 6).

As coletas das amostras de água de estudo antes do processo de eletroflotação, após o processo de eletroflotação e após a filtração granular descendente foram realizadas pelas torneiras indicadas nos itens (A), (B) e (C) da Figura 3.5, respectivamente.

A limpeza do meio filtrante era realizada pelo processo de retrolavagem, no qual era utilizada a água de estudo reservada na caixa de saída (Figura 3.5, item 11), ou seja, era reaproveitada a água de estudo tratada pelo sistema piloto para a lavagem do meio filtrante.

3.4 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO

Antes de realizar a integração dos processos estudados, buscou-se primeiramente otimizar os parâmetros operacionais do reator eletroquímico (PORE).

A otimização dos PORE foi realizada com o intuito de obter a melhor eficiência possível do processo de eletroflotação na redução da concentração de óleos e graxas presentes no efluente e, em consequência disso, possibilitar um maior tempo de filtração na etapa da integração dos processos. Dessa forma, com o objetivo de identificar as melhores condições dos PORE, foram realizados testes preliminares em que a água de estudo foi tratada somente pelo reator eletroquímico, durante 180 min à temperatura ambiente de 25 ± 6 °C, sob diferentes condições, variando-se a taxa de escoamento do efluente, a densidade de corrente elétrica e a concentração de NaCl.

Durante os 180 min de cada teste preliminar, alíquotas do efluente bruto e tratado eram coletadas a cada 30 min, e realizadas as análises para determinar as concentrações do TOG.

Nessa etapa, foram realizadas análises complementares de turbidez, pH, temperatura e condutividade da água de estudo, antes e após o processo de eletroflotação.

Para determinar as condições ótimas dos PORE e identificar a máxima eficiência do processo de eletroflotação, foi realizado um planejamento experimental utilizando o software Statística[®].

3.4.1 Planejamento experimental e análise estatística

O planejamento experimental utilizado para identificar a máxima eficiência do processo de eletroflotação foi realizado por meio de um Delineamento Composto Central Rotacional Completo (DCCR) com triplicata no ponto central, totalizando 17 ensaios, de acordo com Barros Neto e colaboradores (1996). Os níveis das variáveis analisadas na otimização do processo de eletroflotação podem ser observados na Tabela 3.1.

As variáveis independentes estudadas no processo de eletroflotação foram a taxa de escoamento do efluente, a densidade de corrente elétrica (DC) e a concentração de NaCl.

A variável dependente ou resposta foi a taxa de redução da concentração do TOG presente na água de estudo.

Tabela 3.1 - Níveis das variáveis independentes analisadas na otimização do processo de eletroflotação.

Variável independente	Variáveis	Níveis				
		-1,68	-1	0	+1	+1,68
Taxa ($\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$)	q_1	49,60	70,00	100,00	130,00	150,40
DC (A m^{-2})	q_2	16,56	38,21	70,06	101,91	125,56
NaCl (mg L^{-1})	q_3	2960	5000	8000	11000	13040

Notas: (-1,68, -1, 0, +1, +1,68) condições experimentais, (DC) densidade de corrente.

Os valores da taxa de escoamento do efluente foram definidos de acordo com a capacidade máxima da bomba dosadora (130 L h^{-1}).

Os valores referentes a densidade de corrente elétrica foram definidos de acordo com a intensidade de corrente e a área efetiva dos eletrodos, sendo que os valores para a intensidade de corrente elétrica foram definidos em função da intensidade de corrente máxima tolerável pelo ânodo utilizado que é de 13,0 A.

Os valores de concentração de NaCl foram definidos a partir dos dados encontrados na literatura para concentrações de NaCl em efluentes da indústria do petróleo (LEITE, 2009).

A matriz do planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes para a água de estudo pode ser observada na Tabela 3.2, para um total de 17 experimentos, com três repetições no ponto central.

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes para a água de estudo.

Ensaio	Condições Experimentais		
	q_1	q_2	q_3
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	+1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	+1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	+1,68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

Notas: (q_1) taxa de escoamento do efluente, (q_2) densidade de corrente elétrica, (q_3) concentração de NaCl, (-1,68, -1, 0, +1, +1,68) condições experimentais.

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados estatisticamente, sendo que esta análise compreende a análise de variância (ANOVA) para estimar os parâmetros estatísticos e avaliar a predição ou não do modelo matemático empírico, gráfico de Pareto e gráficos de superfície. Para obtenção dessas respostas utilizou-se o software Statistica® (BARROS NETO et al., 1996).

Dessa forma, foram obtidas as condições operacionais de maior desempenho do processo de eletroflotação na taxa de redução das concentrações do TOG presente na água de estudo.

3.4.2 Ensaios experimentais para confirmação dos resultados obtidos por meio da análise estatística

Após a obtenção das condições operacionais de maior desempenho dos parâmetros operacionais do reator eletroquímico, por meio do planejamento experimental, foram realizados em triplicata, novos ensaios, com duração de 180 min cada. Esses ensaios foram realizados com o intuito de confirmar a veracidade do ponto ótimo

obtido estatisticamente (se ele realmente proporciona uma maior redução da concentração do TOG presente na água de estudo), uma vez que este ponto não foi analisado no planejamento experimental, mas encontra-se dentro da faixa experimental estudada.

Dessa forma, durante os 180 min de cada ensaio com o reator eletroquímico operando nas condições otimizadas, alíquotas do efluente bruto e tratado foram coletadas a cada 30 min e realizadas as análises para determinar as concentrações do TOG.

3.5 INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE

Após a confirmação das condições operacionais de maior desempenho do processo de eletroflotação, foram realizados os experimentos nos quais a água de estudo foi tratada pelo sistema piloto operando de forma integrada, ou seja, primeiramente a água de estudo passou pelo reator eletroquímico e em seguida passou pelo processo de filtração granular descendente, verificando-se dessa forma, a eficiência da integração dos processos estudados na redução da concentração do TOG presente na água de estudo.

Nessa etapa, foram realizados três ensaios com o sistema piloto operando de forma integrada, para verificação da repetitividade dos experimentos.

Durante cada ensaio realizado, foram coletadas amostras da água de estudo antes do processo de eletroflotação, após o processo de eletroflotação e após a filtração granular descendente. Essas coletas foram realizadas a cada 60 min de tratamento para a realização das análises da concentração do TOG presente na água de estudo, assim como as análises complementares de carbono orgânico dissolvido (COD), sólidos totais dissolvidos (STD), espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm (UV 254 nm), cor aparente, pH, turbidez, condutividade, temperatura e varredura nos comprimentos de onde de 190 a 1100 nm por meio do espectrofotômetro de absorção no ultravioleta-visível.

O tempo de duração de cada ensaio realizado com o sistema piloto operando de forma integrada foi de acordo com a perda de carga máxima no filtro, que era de 0,87 m, aferida por meio de piezômetros.

3.5.1 Limpeza do meio filtrante

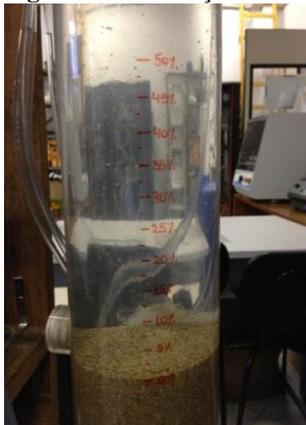
3.5.1.1 Retrolavagem

Após cada um dos ensaios realizados com o sistema piloto operando de forma integrada, quando alcançado o valor de perda de carga máxima no filtro de 0,87 m, o processo de tratamento era interrompido e realizado a limpeza do meio filtrante por meio do processo de retrolavagem, durante 10 min, aplicando-se uma velocidade de aproximação de $1,40 \text{ m min}^{-1}$, velocidade essa suficiente para garantir a expansão do meio filtrante em 40 %, por meio do bombeamento da água de estudo tratada pelo sistema piloto.

Optou-se pelo reuso do efluente tratado no processo de retrolavagem visando a economia de água tratada para esse fim, uma vez que o efluente tratado apresentou baixos valores de concentração do TOG ($< 29 \text{ mg L}^{-1}$), além de cor aparente e turbidez virtualmente ausentes.

A velocidade de aproximação da água para lavagem foi controlada por meio de uma válvula globo e a expansão do meio filtrante pôde ser observada por meio das marcações presentes no filtro, conforme pode ser observado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Marcações no filtro da porcentagem de expansão.



Fonte: Do autor.

Para verificação da eficiência do processo de retrolavagem na limpeza do meio filtrante, foram coletadas uma amostra da água de lavagem no início do processo de retrolavagem (tempo 0 min) e outra no

final do processo (tempo 10 min), e realizadas as análises da concentração do TOG, de cor aparente e turbidez.

Como análises complementares foram realizadas as análises de UV 254 nm, STD, COD e espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível, onde foi realizada uma varredura nos comprimentos de onda de 200 a 500 nm.

3.6 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Todas as metodologias utilizadas para determinar os parâmetros físicos e químicos da água de estudo foram baseadas nos procedimentos descritos no *Standard Methods for Examination of Water & Wastewater* (APHA, 2012) e na *International Organization for Standardization* (ISO, 2000). Foram realizadas triplicatas analíticas para as amostras e utilizadas às médias aritméticas dos resultados analíticos.

Os parâmetros físico-químicos que foram utilizados para a caracterização da água de estudo bruta e tratada podem ser observados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Parâmetros físico-químicos utilizados na caracterização da água de estudo bruta e tratada.

Parâmetro/Unidade	Método	Equipamento
TOG (mg L ⁻¹)	9377-2:2000(E) (ISO, 2000)	Cromatógrafo gasoso HP 5890
COD (mg L ⁻¹)	5310 B (APHA, 2012)	Analizador <i>Shimadzu</i> Toc 5000 A
UV 254 nm	5910 (APHA, 2012)	Espectrofotômetro UV- VIS SPECTRO 3000 W
STD (mg L ⁻¹)	2540 C (APHA, 2012)	-
Cor aparente (uH)	2120 C (APHA, 2012)	Espectrofotômetro DR 2800 HACH
pH	4500 H ⁺ (APHA, 2012)	pHmetro Orion Modelo 330
Turbidez (uT)	2130 B (APHA, 2012)	Turbidímetro Hach modelo 2100p
Condutividade (mS cm ⁻¹)	2510 B (APHA, 2012)	Condutivímetro HACH – HQ40D
Temperatura (°C)	2550 B (APHA, 2012)	Termômetro de mercúrio e Condutivímetro HACH

Notas: (TOG) teor de óleos e graxas, (COD) carbono orgânico dissolvido, (STD) sólidos totais dissolvidos, (uH) unidades Hazen, (pH) potencial hidrogeniônico, (uT) unidades de turbidez.

Para a análise da concentração do TOG por cromatografia em fase gasosa foi utilizada uma coluna capilar apolar DB-5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm) de composição de 5 % fenil metilpolissiloxano da marca AGILENT HP. As temperaturas utilizadas no detector de ionização de chama (FID – *Flame Ionization Detector*) e no forno foram de 300 °C e 50 °C para 250 °C a 8 °C min^{-1} , respectivamente. Foram injetados 2 μl da amostra no modo *splitless* utilizando como gás de arraste o Nitrogênio, como gás combustível o Hidrogênio e como comburente o Ar Sintético. O *n*-hexano foi o solvente extrator utilizado para a extração líquido-líquido da amostra. Utilizou-se o método de calibração externa para a obtenção das concentrações do TOG presente na água de estudo.

A taxa de redução da concentração do TOG presente na água de estudo foi determinada a partir da Equação 3.2.

$$\text{TR} = \left(\frac{C_0 - C_f}{C_0}\right)100 \quad (3.2)$$

Onde:

TR = taxa de redução da concentração do TOG (%);

C_0 = concentração inicial do TOG (mg L^{-1});

C_f = concentração final do TOG (mg L^{-1}).

A análise por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível foi realizada por meio do espectrofotômetro UV-VIS SPECTRO 3000 W, fazendo-se a varredura na faixa dos comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, utilizando-se cubetas de quartzo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item são apresentados os resultados e discussão dos estudos realizados. O item foi dividido em três partes, na primeira parte são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios preliminares, que contemplam a análise de granulometria e os ensaios de porosidade e expansão do meio filtrante utilizado; na segunda parte são apresentados os resultados referentes ao estudo da otimização do processo de eletroflotação, que contempla o planejamento experimental e a análise estatística; e na terceira e última parte são apresentados os resultados do estudo da integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, onde foi avaliada a eficiência da integração dos processos estudados.

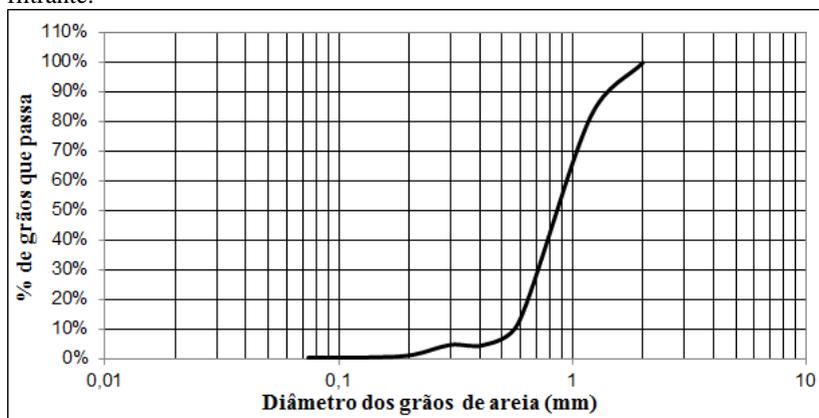
4.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

4.1.1 Análise granulométrica

Os resultados obtidos por meio dos ensaios granulométricos da areia utilizada como meio filtrante, os quais deram origem ao gráfico da curva granulométrica, podem ser observados no Apêndice A.

O gráfico da curva granulométrica da areia utilizada como meio filtrante pode ser observado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Gráfico da curva granulométrica da areia utilizada como meio filtrante.



A partir do gráfico da curva granulométrica apresentado na

Figura 4.1, pode-se destacar o diâmetro efetivo do grão (D10), que corresponde ao diâmetro das peneiras que permite passar 10 % dos grãos de areia, que foi de 0,58 mm, e o diâmetro médio do grão (D60), que corresponde ao diâmetro das peneiras que permitem passar 60 % dos grãos de areia, que foi de 0,92 mm.

O coeficiente de uniformidade, obtido por meio da relação entre as aberturas da peneira que permite a passagem de 60 % e a que permite a passagem de 10 % dos grãos de areia (D60/D10), foi de 1,59, o qual indica o grau de uniformidade dos grãos de areia. De acordo com Cabello (1996) o coeficiente de uniformidade da areia deve estar entre 1,4 e 1,6, portanto, a areia utilizada como meio filtrante pode ser considerada uniforme. Quanto menor esse coeficiente mais uniforme será o material granular, o que permite que a penetração das impurezas seja mais profunda e conseqüentemente o tempo de filtração mais longo (DI BERNARDO, 2003).

A partir da análise do gráfico da curva granulométrica da areia (Figura 4.1) foi possível observar também que a maioria dos grãos de areia encontra-se na faixa de 0,6 a 2 mm, sendo considerada uma areia grossa, de acordo com a ABNT (2016).

As características granulométricas da areia podem ser melhor observadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características granulométricas da areia utilizada como meio filtrante.

Características	Areia	Erro (%)
Diâmetro mínimo (mm)	0,40	5,1
Diâmetro máximo (mm)	2,00	3,6
Diâmetro efetivo (mm)	0,58	1,1
Coefficiente de uniformidade	1,59	1,3
Diâmetro médio (mm)	0,92	3,2

4.1.2 Ensaio de porosidade

A porosidade da areia utilizada como meio filtrante foi determinada de acordo com a metodologia descrita pela AWWA (1999) e por meio do mesmo cálculo, foi obtido o valor médio da massa específica da areia.

A Tabela com os resultados obtidos por meio dos ensaios de porosidade e a massa específica da areia pode ser observada no Apêndice B.

O resultado obtido da porosidade média da areia foi de

$0,625 \pm 0,0009$ e a massa específica foi de $2,47 \pm 0,0311 \text{ g cm}^{-3}$. De acordo com Di Bernardo e Dantas (2005), a massa específica da areia utilizada nesse estudo (2470 Kg m^{-3}) encontra-se abaixo da média da massa específica da areia comercial, que pode variar de 2650 a 2670 Kg m^{-3} .

4.1.3 Ensaios de expansão

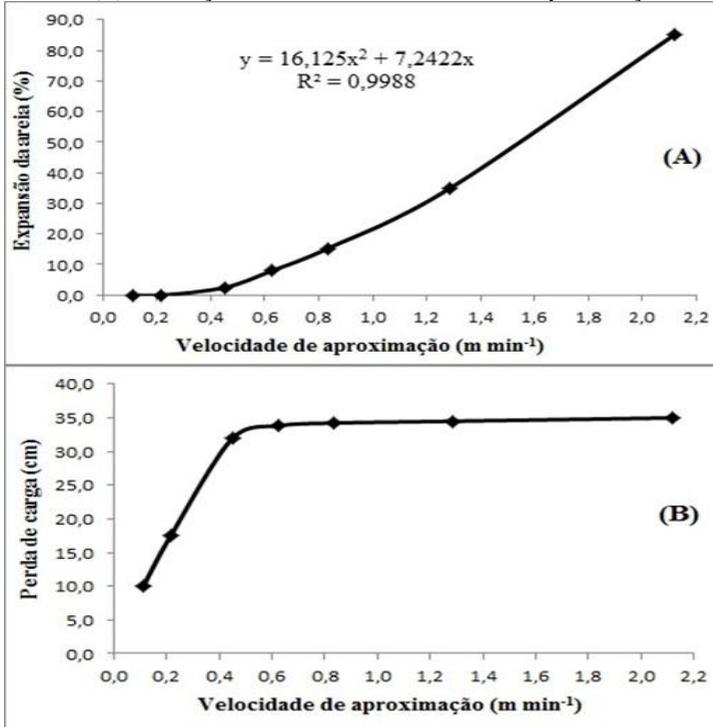
Por meio dos ensaios de expansão, foram obtidos os valores de vazão e respectivas velocidades de aproximação da água, perda de carga e expansão da areia utilizada como meio filtrante, os quais podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Resultados do ensaio de expansão da areia utilizada como meio filtrante.

Vazão (L h ⁻¹)	Velocidade (m min ⁻¹)	Expansão (%)	Perda de carga (cm)	Área da coluna (m ²)
18,60	0,110	0,0	9,97	
36,12	0,215	0,0	17,47	
75,72	0,451	2,5	32,00	
105,24	0,626	8,0	33,83	0,0028
140,16	0,834	15,3	34,23	
216,24	1,287	35,0	34,50	
356,40	2,121	85,3	35,00	

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.2 foram gerados os gráficos da expansão da areia em função da velocidade de aproximação da água e da perda de carga do meio filtrante em função da velocidade de aproximação da água, conforme pode ser observado na Figura 4.2 A-B.

Figura 4.2 - Variação da expansão da areia (A) e da perda de carga no meio filtrante (B) em função de diferentes velocidades de aproximação da água.



Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.2 (A) que para uma expansão da areia de 40 %, expansão recomendada para limpeza de filtros rápidos (DI BERNARDO, 2003), é necessária uma velocidade de aproximação da água de aproximadamente $1,40 \text{ m min}^{-1}$. Com essa velocidade de aproximação, observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.2 (B) que a perda de carga no meio filtrante é de aproximadamente 34 cm. Observa-se ainda que a partir de uma velocidade de aproximação de $0,62 \text{ m min}^{-1}$ a perda de carga no meio filtrante mantém-se praticamente constante, indicando que a camada de areia encontra-se completamente fluidificada.

De acordo com Di Bernardo (2003), a lavagem de filtros rápidos pode ser realizada com velocidades de aproximação entre 0,7 e $10,5 \text{ m min}^{-1}$, estando o valor obtido por meio dos ensaios experimentais ($1,40 \text{ m min}^{-1}$) de acordo com os dados sugeridos pela literatura.

4.2 RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELETROFLOTAÇÃO

Para a otimização do processo de eletroflotação, foram realizados 17 ensaios com duração de 180 min cada. A partir dos resultados obtidos por meio desses ensaios, foram gerados os gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise, conforme pode ser observado nas Figuras 4.3 a 4.7.

As Tabelas com os resultados obtidos a partir dos 17 ensaios de otimização do processo de eletroflotação, os quais geraram os gráficos apresentados nas Figuras 4.3 a 4.7, assim como os valores obtidos de pH, condutividade e temperatura da água de estudo, podem ser observadas no Apêndice C.

A curva de calibração obtida para a determinação das concentrações do TOG presente na água de estudo pode ser observada no Apêndice D, a qual apresentou um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,9999.

Figura 4.3 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível -1 ($70,00 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental).

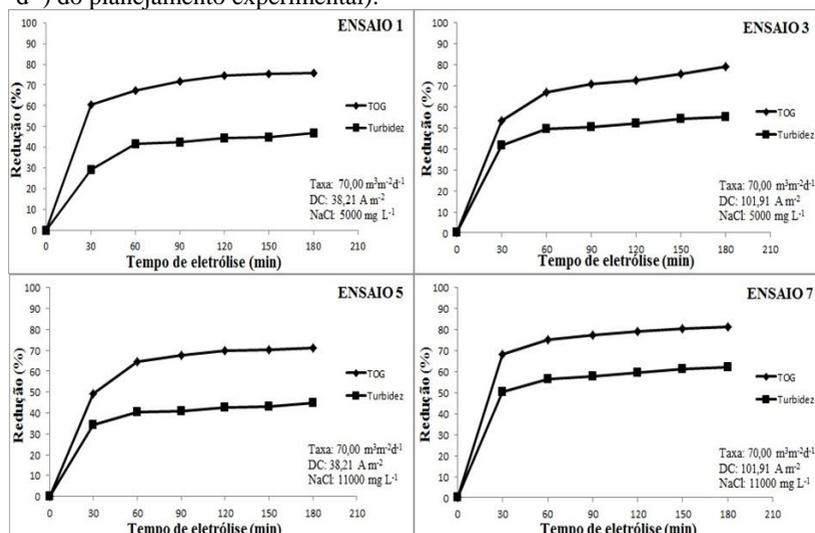


Figura 4.4 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível +1 ($130,00 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental).

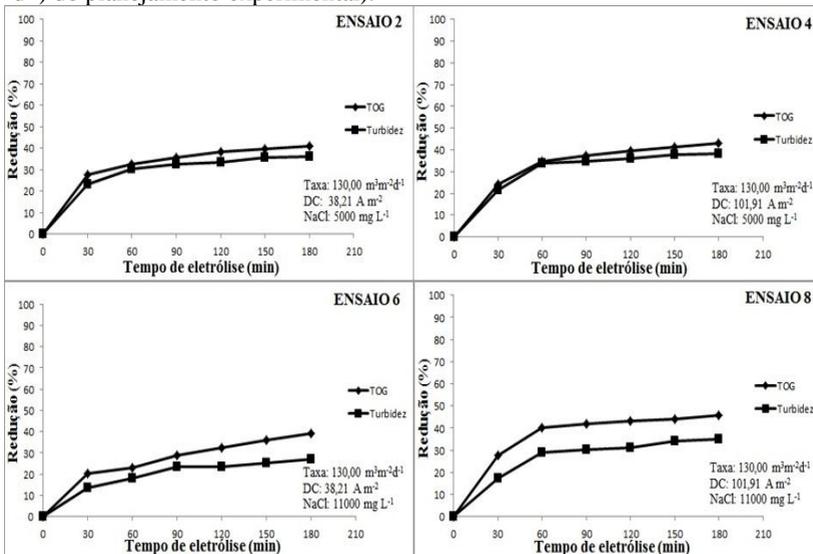


Figura 4.5 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível -1,68 ($49,60 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) e +1,68 ($150,40 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental, respectivamente).

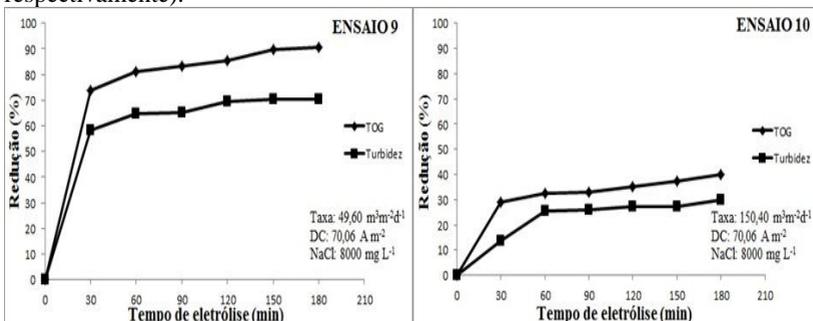


Figura 4.6 - Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (taxa nível 0 ($100,00 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental).

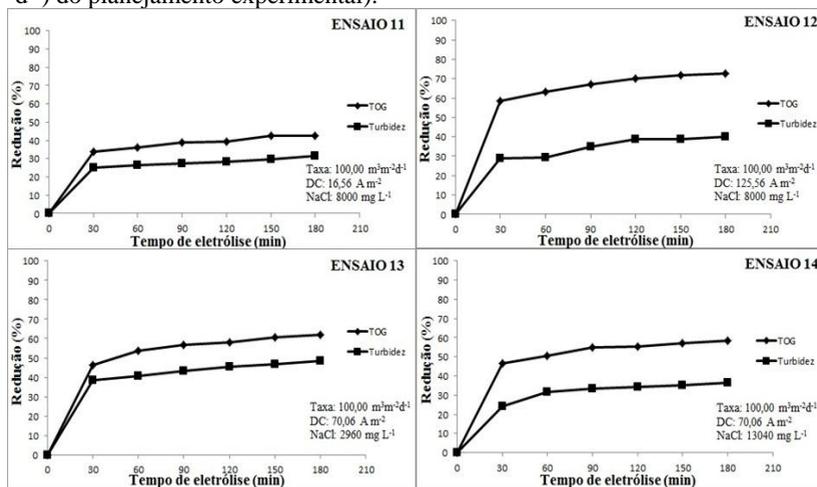
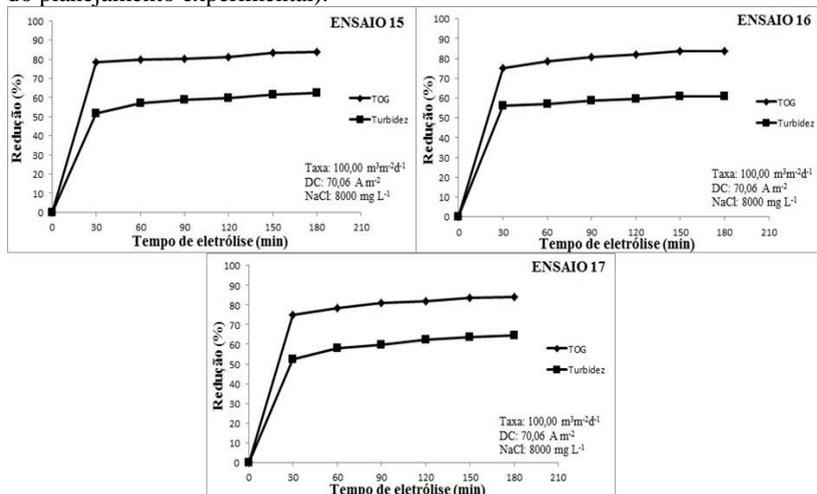


Figura 4.7- Gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise (triplicata no nível central do planejamento experimental).



Observa-se nos gráficos apresentados nas Figuras 4.3 a 4.7 que todos os 17 ensaios realizados apresentaram um comportamento semelhante para o percentual de redução dos valores de TOG e turbidez

da água de estudo durante os 180 minutos de eletrólise. Nos primeiros 30 min de eletrólise houve um percentual de redução significativo tanto dos valores de concentração do TOG quanto da turbidez da água de estudo. Acredita-se que essa redução significativa nos primeiros 30 min de eletrólise possa estar relacionada ao tempo médio de residência da água de estudo no reator eletroquímico, pois com o tempo inicial de análise (0 min) não houve tempo suficiente para ocorrer a troca do efluente que estava parado no reator eletroquímico pelo efluente que estava sendo bombeado para o reator.

Após os primeiros 30 min de eletrólise não houve uma variação significativa no percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo, tornando-se praticamente constante a taxa de redução.

A partir da análise dos gráficos do percentual de redução dos valores de TOG e turbidez da água de estudo em função do tempo de eletrólise, foi possível observar graficamente a influência da variável taxa de escoamento do efluente no percentual de redução desses parâmetros. Pode-se observar que os ensaios que apresentaram as menores taxas de escoamento do efluente ($49,60$, 70 e $100 \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$) foram os que resultaram em um maior percentual de redução dos valores de TOG e turbidez. Resultado esse esperado, uma vez que quanto menor a taxa de escoamento, maior o tempo médio de residência do efluente no reator eletroquímico, ou seja, maior o tempo de contato da água de estudo com o processo eletroquímico, proporcionando dessa forma, melhores resultados de redução dos valores de TOG e turbidez.

A influência das variáveis densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl também podem ser observadas nas Figuras 4.3 a 4.7. Para a variável concentração de NaCl foi possível observar que até uma certa concentração a eficiência do processo eletroquímico melhora, porém, a medida que essa concentração diminui ou aumenta, a eficiência do processo decresce. O mesmo ocorre com a variável densidade de corrente elétrica. Esses resultados serão melhores explicados e visualizados por meio da análise estatística dos dados, onde houve a interação entre todas as variáveis e níveis.

No Apêndice C pode-se observar que houve um aumento dos valores de pH da água de estudo após o processo de eletroflotação. Esse aumento ocorreu provavelmente devido a formação de ânions hidroxila (OH^-) no cátodo (MOTHEO e PINHEDO, 2000). Quanto aos valores de condutividade e temperatura da água de estudo, não houve variação significativa desses parâmetros durante todos os 180 min de eletrólise.

4.2.1 Análise estatística dos resultados do processo de eletroflotação

A partir da análise dos gráficos obtidos por meio dos ensaios da otimização do processo de eletroflotação, optou-se por utilizar para a realização da análise estatística, os resultados de redução do TOG obtidos no tempo de 180 min de eletrólise, pois em todos os 17 ensaios realizados foi o tempo em que se obteve uma maior porcentagem de redução dos valores de TOG da água de estudo.

A análise estatística utilizada para a interação entre todas as variáveis e níveis, e os resultados obtidos na redução dos valores de TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Condições experimentais e resultados do DCCR completo com triplicata no ponto central, para a redução (%) dos valores de TOG da água de estudo utilizando o processo de eletroflotação para 180 min de eletrólise.

Ensaio	Taxa ($\text{m}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$)	DC (A m^{-2})	NaCl (mg L^{-1})	Redução TOG (%)
1	70,0	38,21	5000	75,91
2	130,0	38,21	5000	40,84
3	70,0	101,91	5000	79,10
4	130,0	101,91	5000	42,88
5	70,0	38,21	11000	71,32
6	130,0	38,21	11000	38,98
7	70,0	101,91	11000	81,22
8	130,0	101,91	11000	45,80
9	49,6	70,06	8000	90,67
10	150,4	70,06	8000	40,00
11	100,0	16,56	8000	42,58
12	100,0	125,56	8000	72,48
13	100,0	70,06	2960	61,84
14	100,0	70,06	13040	58,21
15	100,0	70,06	8000	83,95
16	100,0	70,06	8000	83,56
17	100,0	70,06	8000	84,00

Nota: (DC) densidade de corrente, (TOG) teor de óleos e graxas.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.3, a taxa de redução dos valores de TOG variou de 38,98 a 90,67 %, considerando todos os efeitos das variáveis independentes e suas interações, dentro da faixa experimental estudada nesta pesquisa. Analisando esses resultados

é possível observar que o ensaio que obteve a maior redução percentual dos valores de TOG foi o ensaio 9 (90,67 %). No entanto, esse resultado é apenas um indício da influência dos parâmetros que interferem no processo de eletroflotação. Para uma análise mais precisa foi realizada a análise estatística desses resultados com o auxílio do software Statistica[®].

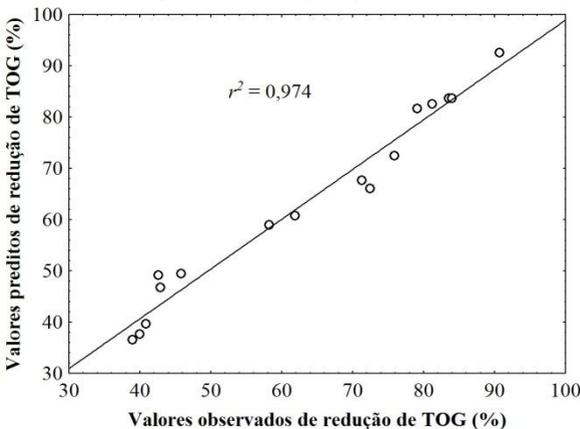
Dessa forma, os resultados obtidos foram analisados estatisticamente combinando as ações entre as variáveis, utilizando o modelo matemático proposto apresentado na Equação 4.1.

$$R(\%) = 83,84 - 16,43 * X_1 + 5,29 * X_2 - 0,55 * X_3 - 6,56 * X_1^2 - 9,32 * X_2^2 - 8,44 * X_3^2 \quad (4.1)$$

Onde: $R(\%)$ é a porcentagem de redução dos valores de óleo; 83,84 é uma constante; X_1 é a taxa de escoamento do efluente ($m^3 m^{-2} d^{-1}$); X_2 é a densidade de corrente elétrica ($A m^{-2}$) e X_3 é a concentração de NaCl ($mg L^{-1}$); X_1^2 , X_2^2 e X_3^2 são a taxa de escoamento do efluente, densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl, respectivamente, como termos quadráticos da equação.

Esse modelo matemático apresentou um bom ajuste dos valores previstos em função dos valores observados de redução do TOG da água de estudo ($r^2 = 0,974$), conforme apresentado na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Correlação entre os valores observados na redução do TOG e seus valores correspondentes previstos pelo modelo matemático proposto para o tratamento da água de estudo pelo processo de eletroflotação.



Os valores obtidos por meio do modelo matemático e aqueles observados por meio dos experimentos apresentaram pouca dispersão, com r^2 de 0,974 (Figura 4.8), o que comprova o bom ajuste do modelo aos dados experimentais, pois a dispersão está diretamente relacionada a uma boa correlação entre os dados previstos e os dados experimentais obtidos.

Para validar o ajuste do modelo matemático proposto pelos resultados obtidos, foi realizada a análise de variância (ANOVA). Os resultados da análise de variância podem ser observados na Tabela 4.4.

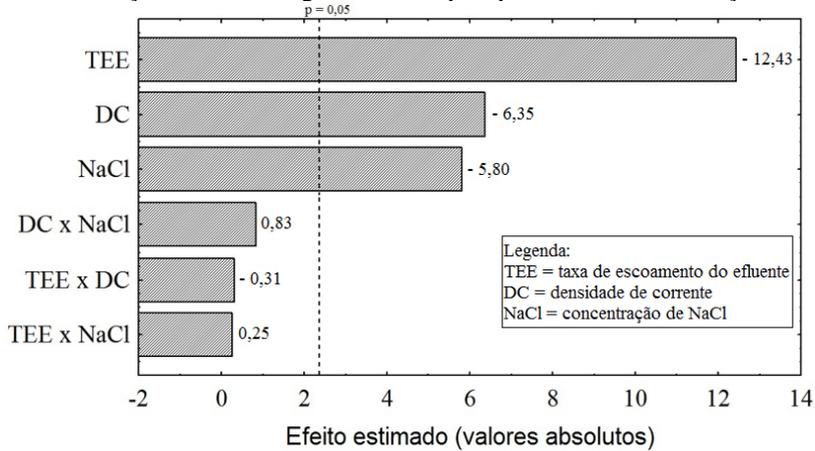
Tabela 4.4 – Teste da análise de variância (ANOVA) do modelo previsto para os valores de redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Parâmetro	Fontes de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F		Nível de Significância (%)
					calculado	tabelado	
TOG	Regressão	5548,58	9	616,51	29,53	3,68	<0,01
	Resíduos	146,19	7	20,88			
	Total	5694,77	16				

A análise da ANOVA mostrou que o modelo previsto (Equação 4.1) é válido no intervalo de confiança de 95 %, conforme pode ser observado na Tabela 4.4. Sendo o $F_{\text{calculado}}$ (29,53) maior que o F_{tabelado} (3,68), pode-se afirmar que a regressão linear ajusta os pontos de forma satisfatória, indicando uma regressão significativa (BARROS NETO et al., 1996).

O gráfico de Pareto apresentado na Figura 4.9 permite determinar quais PORE influenciaram estatisticamente ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$) na taxa de redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação.

Figura 4.9 – Gráfico de Pareto indicando os efeitos estimados dos PORE para a taxa de redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação.



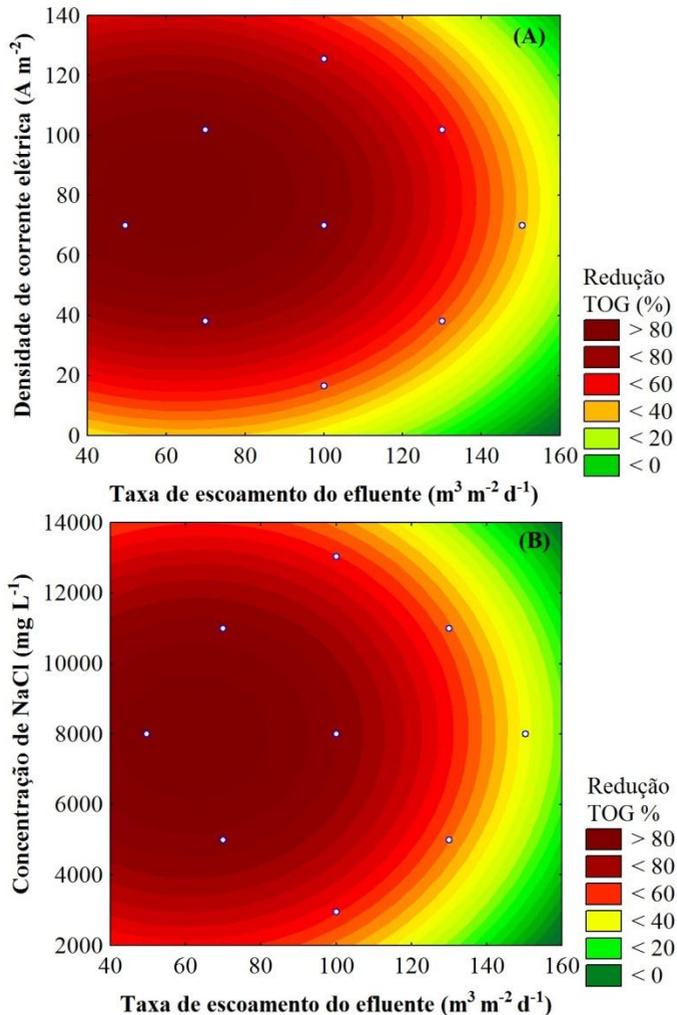
Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.9 que individualmente, todos os parâmetros operacionais do reator eletroquímico influenciaram significativamente na eficiência do processo de eletroflotação ($p < 0,05$). De acordo com o gráfico de Pareto, o parâmetro operacional que teve maior influência na taxa de redução do TOG da água de estudo foi a taxa de escoamento do efluente, o qual apresentou efeito negativo, indicando que quanto menor a taxa de escoamento do efluente, maiores os valores de percentual de redução do TOG. Apesar da densidade de corrente e da concentração de NaCl apresentarem menor efeito, esses parâmetros operacionais também influenciaram estatisticamente na taxa de redução do TOG.

No gráfico de Pareto (Figura 4.9) também foi possível observar que as interações entre os PORE (DC x NaCl, TEE x DC e TEE x NaCl) não apresentaram significância estatística, ou seja, os parâmetros operacionais do reator são independentes entre si, por exemplo, quando ocorre a variação da concentração de NaCl não interfere na eficiência apresentada pela taxa de escoamento do efluente em reduzir o TOG da água de estudo. Dessa forma, pode-se observar que todos os PORE são estatisticamente significativos para a redução do TOG da água de estudo pelo processo de eletroflotação, ao nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$), porém as interações entre esses parâmetros operacionais não são estatisticamente significativas.

Na Figura 4.10 podem ser observados os gráficos de contorno, que foram construídos utilizando o modelo estatístico proposto

(Equação 4.1), em função das respostas ($R\%$) obtidas no planejamento experimental. A partir desses gráficos é possível avaliar em quais níveis do planejamento experimental cada PORE apresentaram maior eficiência de redução do TOG.

Figura 4.10 - Gráficos de contorno para avaliação da porcentagem de redução do TOG em função da densidade de corrente elétrica e da taxa de escoamento do efluente (A) e em função da concentração de NaCl e da taxa de escoamento do efluente (B).



Observa-se no gráfico de contorno apresentado na Figura 4.10 (A) que para valores de densidade de corrente elétrica próximos ao nível central do planejamento experimental ($70,06 \text{ A m}^{-2}$), a taxa de remoção dos valores de TOG aumenta consideravelmente ($> 80 \%$) e à medida que os valores da densidade de corrente elétrica se aproximam dos menores ($38,21 \text{ A m}^{-2}$) ou maiores ($125,60 \text{ A m}^{-2}$) níveis do planejamento experimental a eficiência do processo eletroquímico diminui ($< 60 \%$).

O aumento da taxa de remoção dos valores de TOG com a densidade de corrente elétrica até um dado valor (ponto ótimo) ocorre em virtude do aumento da quantidade de bolhas de gás que são geradas no processo de eletroflotação, possibilitando uma maior eficiência de separação óleo-água. Quando são geradas poucas (níveis menores) ou em excesso (níveis maiores), as bolhas de gás são prejudiciais ao processo eletroquímico.

No gráfico de contorno apresentado na Figura 4.10 (B) observa-se que o comportamento dos resultados obtidos para a variável concentração de NaCl são similares aos obtidos para a variável densidade de corrente elétrica. Quando os valores da concentração de NaCl estão próximos ao nível central do planejamento experimental (8000 mg L^{-1}), observa-se que os valores da taxa de remoção do TOG aumentam ($> 80 \%$) e quanto mais próximo dos menores (2960 mg L^{-1}) ou maiores (13040 mg L^{-1}) níveis do planejamento experimental, os valores da taxa de remoção do TOG tendem a diminuir ($< 60 \%$).

A diminuição da taxa de remoção do TOG com o aumento da concentração de NaCl e da densidade de corrente elétrica a valores acima do nível central do planejamento experimental, ocorre, provavelmente, devido a grande quantidade de bolhas de cloro que é gerada, uma vez que o excesso de bolhas de cloro reduz a eficiência da taxa de remoção, devido a coalescência das bolhas (HOSNY, 1996).

Nos gráficos apresentados na Figura 4.10 (A) e (B) é possível observar, também, que a taxa de remoção do TOG aumenta consideravelmente ($> 80 \%$) conforme a taxa de escoamento do efluente está a valores próximos dos menores níveis ($49,60$ e $70,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) do planejamento experimental, isso se deve ao fato de que quanto menor for a taxa de escoamento do efluente, maior será o tempo médio de residência, ou seja, mais tempo de contato o efluente tem com o processo de eletroflotação e menor é a turbulência do fluxo de alimentação no reator.

De acordo com a análise estatística e a interpretação dos resultados obtidos, a maior eficiência do processo de eletroflotação na

remoção do TOG da água de estudo, dentro da faixa experimental estudada, é alcançada nas seguintes condições operacionais do reator eletroquímico: $62,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, $80,0 \text{ A m}^{-2}$ e 7900 mg L^{-1} de taxa de escoamento do efluente, densidade de corrente elétrica e concentração de NaCl, respectivamente.

Em estudo semelhante, Mansour e Chalbi (2006) estudaram o processo de eletroflotação para a separação de óleo disperso a partir de emulsões óleo-água, utilizando eletrodos insolúveis: titânio revestido com óxido de rutênio como ânodo e aço inoxidável como cátodo. Os autores avaliaram os efeitos das variáveis densidade de corrente, tempo de eletroflotação, concentração de óleo e concentração de NaCl. A concentração inicial de óleo era de 1000 mg dm^{-3} , o tempo de eletroflotação variou de 10 a 60 min e a densidade de corrente aplicada foi de 120 A m^{-2} . Os autores observaram que para os tempos de 40 e 60 min, a concentração de óleo reduziu para 280 e 263 mg dm^{-3} , respectivamente, o equivalente a 70 e 73,5 % de remoção de óleo. Após a adição de 30 mg dm^{-3} de NaCl ao processo de eletroflotação, a percentagem de remoção de óleo aumentou de 70 para 96 %. Assim como na presente pesquisa, os autores obtiveram melhores resultados de remoção do TOG, com a adição de NaCl ao processo de eletroflotação.

Segundo Brandon e Kelsall (1985), a presença de NaCl diminui o tamanho das bolhas de gases que são geradas pelos eletrodos. As bolhas menores são menos dinâmicas do que as bolhas maiores, o que faz com que subam mais lentamente à superfície, aumentando a possibilidade de colisão com as gotas de óleo, levando a uma melhoria no processo de remoção de óleo.

Nahui e colaboradores (2008) utilizaram eletrodos DSA[®] no processo de eletroflotação para o tratamento de águas oleosas. As variáveis estudadas foram a densidade de corrente elétrica, concentração de óleo e concentração de NaCl. Foi observada uma remoção de 99,71 % do TOG, para uma densidade de corrente de $233,76 \text{ A m}^{-2}$, concentração inicial de óleo de 1050 ppm e concentração de NaCl de 35000 ppm. Assim como na presente pesquisa, os autores concluíram que a densidade de corrente elétrica aplicada e a salinidade são variáveis que influenciam significativamente no processo de eletroflotação. Quando são otimizadas corretamente, fazem com que haja um aumento considerável de remoção de óleo do efluente.

Gargouri e colaboradores (2014) estudaram a aplicação da tecnologia eletroquímica para o tratamento de água de produção utilizando eletrodos de dióxido de chumbo (PbO_2) e de boro dopado com diamante (BDD). Foram conduzidos estudos com diferentes

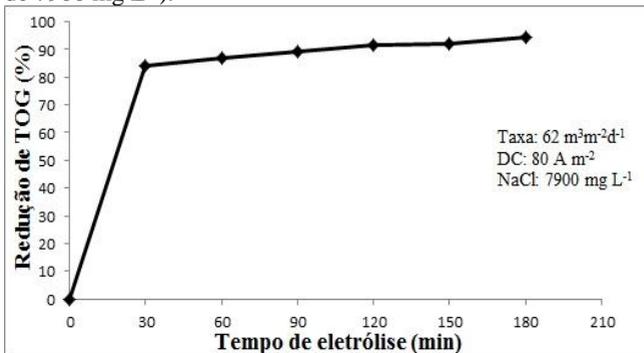
densidades de corrente (30, 50 e 100 mA cm⁻²). A remoção de demanda química de oxigênio (DQO) foi de aproximadamente 85 % e 96 % usando PbO₂ e BDD alcançada após 11 e 7 h, respectivamente, para uma densidade de corrente de 100 mA cm⁻². Esta diferença de tempo em relação a presente pesquisa pode ser atribuída ao uso do ânodo DSA[®] que tem melhor propriedade eletrocatalítica quando comparado ao ânodo de chumbo (NAHUI et al., 2008).

4.2.2 Resultados dos ensaios experimentais para a confirmação dos resultados obtidos por meio da análise estatística

Para a confirmação dos resultados obtidos por meio da análise estatística, foram realizados três ensaios com duração de 180 min cada. Esses ensaios foram realizados com o reator eletroquímico operando nas condições experimentais de maior desempenho dos PORE: taxa de escoamento do efluente de 62,0 m³m⁻²d⁻¹, densidade de corrente elétrica de 80,0 A m⁻² e concentração de NaCl de 7900 mg L⁻¹.

Durante os 180 min de cada ensaio, foram realizadas coletas de amostras para a análise do TOG da água de estudo a cada 30 min. A partir dos resultados obtidos por meio desses ensaios, foi possível gerar o gráfico da média dos valores da porcentagem de redução do TOG da água de estudo em função do tempo de eletrólise, conforme pode ser observado na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Gráfico dos resultados da média dos valores da porcentagem de redução do TOG da água de estudo durante os 180 min de eletrólise nas condições operacionais ótimas dos PORE (taxa de escoamento do efluente de 62 m³m⁻²d⁻¹, densidade de corrente elétrica de 80 A m⁻² e concentração de NaCl de 7900 mg L⁻¹).



Nota: (DC) densidade de corrente, (TOG) teor de óleos e graxas.

No gráfico apresentado na Figura 4.11 é possível observar a influência do tempo de eletrólise no processo de eletroflotação, que pode ser caracterizada por duas regiões. A primeira região de 0-30 min que possivelmente descreve a eletroflotação da emulsão de óleo, onde ocorreu uma redução de mais de 84 % ($57,69 \text{ mg L}^{-1}$) da concentração inicial ($361,88 \text{ mg L}^{-1}$) do TOG da água de estudo. E a segunda região de 30-180 min na qual ocorreu a destruição eletroquímica de compostos orgânicos solúveis em água e/ou a redução de emulsões de óleo com tamanhos menores que $2,5 \mu\text{m}$ que são difíceis de serem removidas pelo processo eletroquímico. Por isso, a partir dos primeiros 30 min de eletrólise, observa-se que a distribuição dos pontos experimentais de porcentagem de redução do TOG apresentou uma tendência linear.

De acordo com Mansour e Chalbi (2006), essa tendência linear deve-se ao fato de que, em geral, as gotas de óleo emulsionado têm uma gama de tamanhos e uma vez que as gotas maiores são removidas, a eficiência do processo retarda. Consequentemente, em teoria, as gotas menores precisam de um tempo maior para serem removidas. Markhasin e colaboradores (1981) afirmam que partículas de petróleo menores que $2,5 \mu\text{m}$ não podem ser removidas do efluente pelo processo de eletroflotação, a menos que tais partículas se tornem maiores. Dessa forma, pode-se dizer que em geral, as gotas maiores de óleo emulsionado na água de estudo foram removidas durante os primeiros 30 min de eletrólise.

No gráfico apresentado na Figura 4.11 é possível observar que após os 180 min de eletrólise houve uma redução superior a 94 % ($20,15 \text{ mg L}^{-1}$) do TOG inicial da água de estudo.

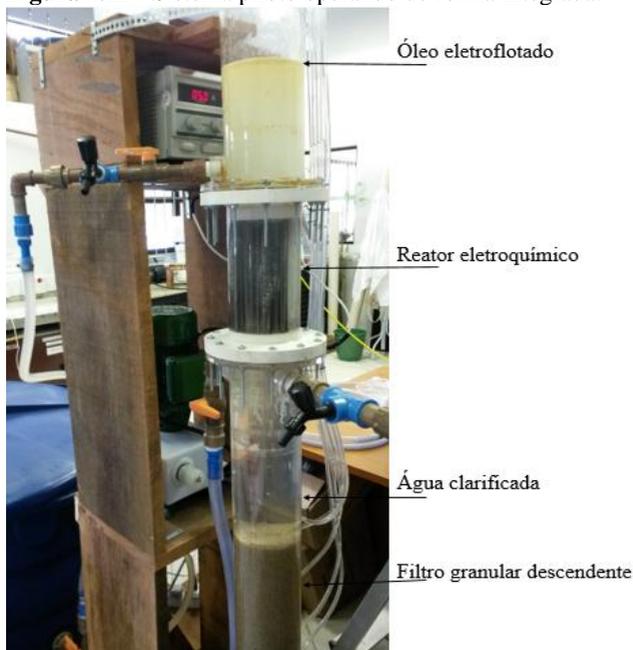
De acordo com os resultados observados nesses ensaios experimentais, foi possível obter a confirmação de que o ponto ótimo obtido por meio do planejamento experimental, realmente proporciona uma maior porcentagem de redução dos valores da concentração de TOG da água de estudo.

No planejamento experimental, a maior porcentagem de redução dos valores da concentração de TOG foi de 90,67 % no ensaio 9 (Figura 4.5) aos 180 min de eletrólise. Com a utilização do ponto ótimo obteve-se um acréscimo de mais de 4 % na eficiência de redução do TOG da água de estudo, mostrando ser o planejamento experimental uma ferramenta muito útil na otimização dos dados experimentais.

4.3 RESULTADOS DA INTEGRAÇÃO DOS PROCESSOS DE ELETROFLOTAÇÃO E FILTRAÇÃO GRANULAR DESCENDENTE

Com o processo de eletroflotação operando nas condições operacionais ótimas dos PORE: taxa de escoamento do efluente de $62,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de $80,0 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1} , foram realizados os experimentos nos quais houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, conforme pode ser observado na Figura 4.12.

Figura 4.12 - Sistema piloto operando de forma integrada.



Observa-se na Figura 4.12 que com o sistema piloto operando de forma integrada, após a água de estudo ser tratada pelo reator eletroquímico, uma espuma (residual de óleo eletroflotado) era formada e subia para a superfície, enquanto a água de estudo clarificada descia em direção ao filtro. O tempo médio de residência da água de estudo no reator eletroquímico, tempo no qual se renova a água que estava parada no início do tratamento, era de 4,65 min, de acordo com a Equação 3.1.

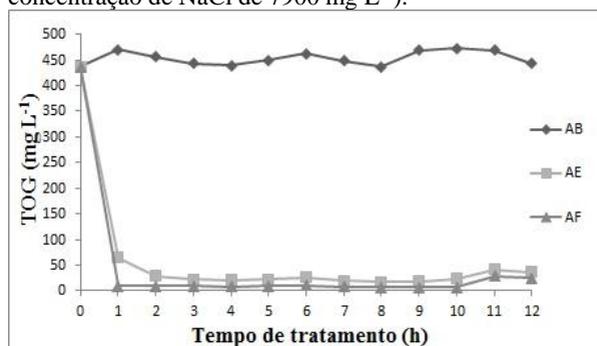
Os ensaios com o sistema piloto operando de forma integrada tiveram uma duração de 12 h cada, tempo esse no qual foi alcançada a perda de carga máxima no filtro de 0,87 m, conforme pode ser observado na Figura 4.13.

Figura 4.13 - Momento no qual a perda de carga máxima no filtro de 0,87 m foi alcançada.



A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter a média da triplicata dos valores de redução das concentrações de TOG da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme pode ser observada no gráfico apresentado na Figura 4.14.

Figura 4.14 – Gráfico da média da triplicata dos valores de redução das concentrações de TOG da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



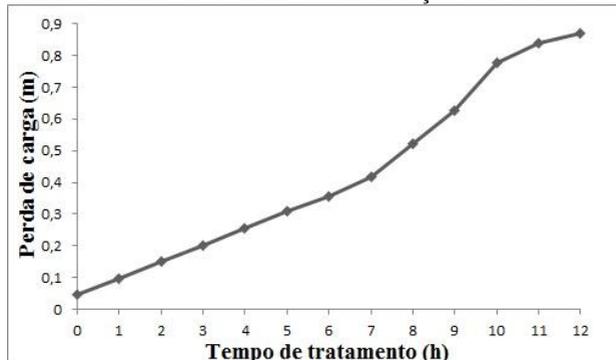
Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.14 que na primeira hora de tratamento houve uma redução da concentração ($470,55 \text{ mg L}^{-1}$) de TOG da água de estudo de mais de 86 % ($65,42 \text{ mg L}^{-1}$) após o processo de eletroflotação. Nesse mesmo tempo, houve uma redução de mais de 84 % ($10,15 \text{ mg L}^{-1}$) da concentração de TOG após a filtração granular descendente, totalizando um percentual de redução da concentração de TOG de mais de 97 % após a integração dos processos.

Assim como observado nos ensaios anteriores, nota-se que a partir da primeira hora de tratamento a redução das concentrações de TOG da água de estudo permaneceu sem grandes variações. A redução das concentrações de TOG da água de estudo após o processo de eletroflotação variou de 91,04 ($42,03 \text{ mg L}^{-1}$) a 96,15 % ($16,82 \text{ mg L}^{-1}$). A redução das concentrações de TOG da água de estudo após a filtração granular descendente variou de 30,93 ($28,87 \text{ mg L}^{-1}$) a 69,40 % ($6,42 \text{ mg L}^{-1}$). O percentual de redução das concentrações de TOG da água de estudo chegou a atingir mais de 98 % ($6,42 \text{ mg L}^{-1}$) com o sistema piloto operando de forma integrada. O valor médio de concentração de TOG da água de estudo após as 12 h de tratamento foi de $59,51 \text{ mg L}^{-1}$ para o processo de eletroflotação e de $12,91 \text{ mg L}^{-1}$ após a filtração granular descendente.

Depois de 10 h de tratamento em diante observou-se um pequeno decréscimo na eficiência do sistema de tratamento, a redução da concentração de TOG foi de aproximadamente 94 %, provavelmente devido a perda de carga total no filtro que se tornou mais acentuada (Figura 4.15) devido a saturação do meio filtrante.

Figura 4.15 – Perda de carga total no meio filtrante em função do tempo de tratamento (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Conforme pode ser observado na Figura 4.15, durante todo o tempo de operação do sistema piloto a perda de carga no meio filtrante manteve-se sempre crescente e o tratamento foi interrompido após 12 h de operação, com 0,87 m de perda de carga.

De uma forma geral, os resultados obtidos nesses ensaios mostram que a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente foi eficiente na redução das concentrações de TOG da água de estudo. Em alguns momentos, (como por exemplo, na primeira hora de tratamento onde houve uma redução de 86,10 %, levando o efluente a uma concentração de TOG de 65,42 mg L⁻¹) apenas o tratamento pelo processo de eletroflotação não foi suficiente para reduzir a concentração de TOG da água de estudo a níveis exigidos pelas Resoluções CONAMA 393/07 (média mensal de 29 mg L⁻¹, com valor máximo diário de 42 mg L⁻¹) e 430/11 (até 20 mg L⁻¹). Como foi possível observar anteriormente, a média de redução das concentrações de TOG (59,51 mg L⁻¹) da água de estudo após o tratamento pelo processo de eletroflotação ficou acima desse limite.

O tratamento através da filtração granular descendente veio a colaborar para que todos os valores finais de redução das concentrações de TOG da água de estudo ficassem dentro do limite máximo permitido para o descarte do efluente tratado em águas salinas, mesmo na primeira hora de tratamento, mostrando ser a integração dos processos uma tecnologia promissora para o tratamento de águas residuais contaminadas com óleo. Dessa forma, os resultados obtidos nesse estudo demonstram que a integração dos processos estudados foi a melhor opção de tratamento, uma vez que proporciona maiores valores de redução das concentrações de TOG da água de estudo em um menor tempo de tratamento, além de apresentar um baixo consumo de energia elétrica de 1,47 kWh m⁻³ (MANSOUR & CHALBI, 2006; LEITE, 2009).

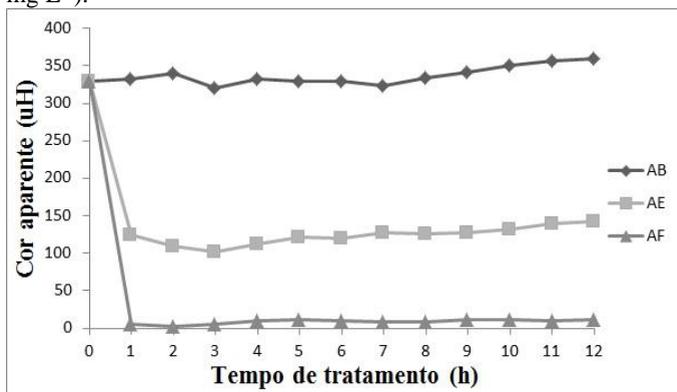
Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por outros autores (ROSA, 2002; GOMES, 2009; DE OLIVEIRA, 2012; DA SILVA et al., 2012; MENDONÇA et al., 2014), os quais também observaram que a integração de processos foi mais eficiente no tratamento de água de produção de petróleo do que a utilização de apenas um processo de tratamento isolado.

4.3.1 Resultados das análises complementares

4.3.1.1 Resultados das análises de cor aparente e turbidez

A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter as médias das triplicatas dos valores de cor aparente e turbidez da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme podem ser observadas nos gráficos apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, respectivamente.

Figura 4.16 – Gráfico da média da triplicata dos valores de cor aparente da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

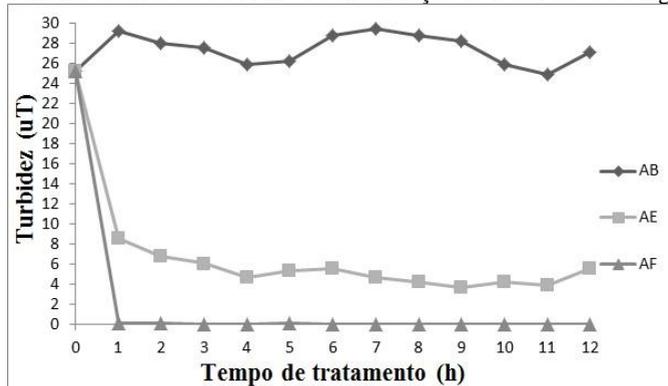
Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.16 que após a primeira hora de tratamento da água de estudo pelo processo de eletroflotação, o percentual de redução de cor aparente foi de mais de 62 % (125 uH) e após a filtração granular descendente obteve-se 96 % (5 uH) de redução da cor aparente, totalizando um percentual de redução de cor aparente de mais de 98 % após a integração dos processos.

A partir da primeira hora de tratamento, a redução dos valores de cor aparente permaneceu sem grandes variações, após o processo de eletroflotação houve uma variação de 142 (60,56 %) a 102 uH (68,13 %), enquanto que após o tratamento pela filtração granular descendente houve uma variação de 12 (90,63 %) a 3 uH (97,27 %). A

redução dos valores de cor aparente após a integração dos processos foi de mais de 99 % (3 uH).

No gráfico apresentado na Figura 4.16 observa-se nitidamente a contribuição do filtro granular descendente no sistema de tratamento, o qual desde o início do tratamento apresentou uma boa redução dos valores de cor aparente da água de estudo e foi capaz de manter a qualidade do efluente até o tempo final de tratamento, mesmo com o processo de eletroflotação não apresentando bons resultados. Todos os valores de cor aparente da água de estudo ficaram abaixo de 12 uH após a filtração granular descendente, mostrando que a integração dos processos estudados foi eficiente na redução deste parâmetro, o qual após o processo de filtração granular descendente ficou virtualmente ausente.

Figura 4.17 - Gráfico da média da triplicata dos valores de turbidez da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

Com relação a redução dos valores de turbidez da água de estudo, observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.17 que na primeira hora de tratamento houve uma redução de 70,45 % (8,63 uT) após o processo de eletroflotação e de 98,73 % (0,11 uT) após a filtração granular descendente, totalizando um percentual de mais de 99 % de redução da turbidez da água de estudo após a integração dos processos estudados.

Após a primeira hora de tratamento, não houve grandes variações dos valores de redução de turbidez da água de estudo. Para o processo de eletroflotação, houve uma variação de 8,63 (70,45 %) a 3,75 uT

(86,75 %) e para a filtração granular descendente houve uma variação de 0,116 (97,86 %) a 0,033 uT (99,46 %). O percentual de redução de turbidez da água de estudo após a integração dos processos estudados foi de mais de 99 % (0,033 uT).

O aspecto físico da água de estudo apresentou grande diferença após os processos de tratamento. Inicialmente a água de estudo se apresentava muito turva, após todas as 12 h de tratamento, o aspecto da água de estudo tinha aparência de água límpida. A diferença da turbidez acentua a eficiência do sistema de tratamento, uma vez que a clarificação da água de estudo era nítida. Todos os valores de turbidez da água de estudo ficaram abaixo de 1,0 uT após a filtração granular descendente, mostrando que a integração dos processos foi eficiente na redução deste parâmetro.

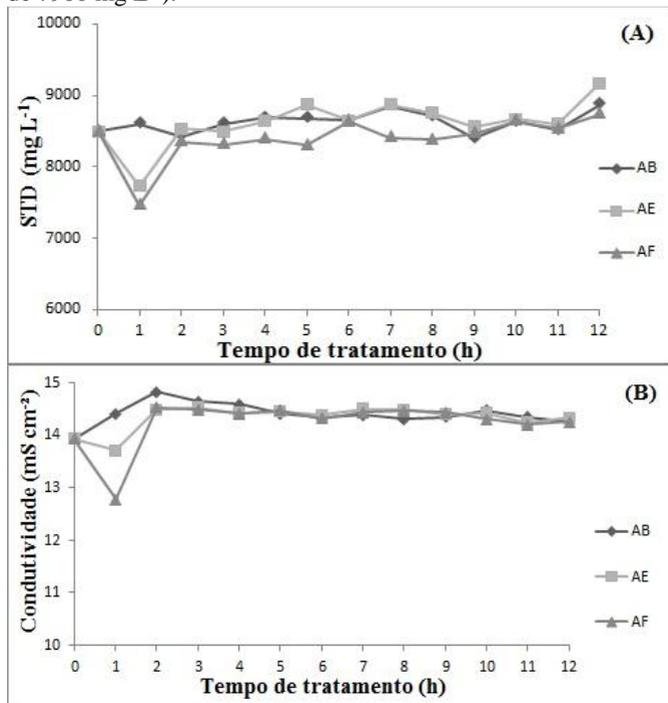
A turbidez da água de estudo após a integração dos processos de tratamento ficou de acordo com a Resolução 357/05 do CONAMA, a qual estabelece que substâncias que produzem turbidez no efluente devem ser virtualmente ausentes.

Dessa forma, pode-se dizer que a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, além de reduzir satisfatoriamente a concentração de TOG presente na água de estudo, também foi muito eficiente na redução dos valores de cor aparente e turbidez. No caso desses dois últimos parâmetros, observa-se nitidamente a contribuição do filtro no sistema de tratamento, o qual mesmo no início do tratamento quando o processo de eletroflotação ainda removia pouco, o filtro absorveu e a qualidade do efluente se manteve.

4.3.1.2 Análises de STD e condutividade

A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter a média da triplicata dos valores de STD e condutividade da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme pode ser observada nos gráficos apresentados na Figura 4.18.

Figura 4.18 – Gráficos da média da triplicata dos valores de STD (A) e condutividade (B) da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

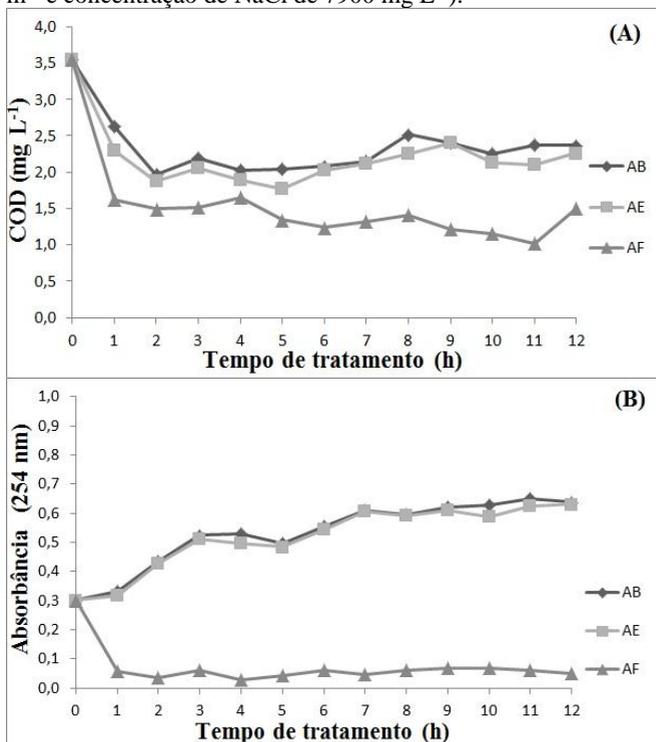
Observa-se nos gráficos apresentados na Figura 4.18 (A) e (B) que os índices de sólidos totais dissolvidos (STD) e condutividade apresentaram um comportamento similar durante todo o processo de tratamento. Não houve uma alteração significativa nos valores desses parâmetros após os dois processos de tratamento. Os valores de STD e condutividade da água de estudo ficaram em torno de 8500 mg L^{-1} e 14 mS cm^{-2} , respectivamente.

As Resoluções 357/05, 393/07 e 430/11 do CONAMA não estabelecem valores limites de detecção para STD e condutividade, mas para o lançamento do efluente diretamente no corpo receptor, sugerem que materiais flutuantes estejam virtualmente ausentes.

4.3.1.3 Análises de COD e absorvância no UV a 254 nm

A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter a média da triplicata dos valores de COD e da absorvância no UV a 254 nm da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme pode ser observada nos gráficos apresentados na Figura 4.19.

Figura 4.19 – Gráficos da média da triplicata dos valores de COD (A) e da absorvância no UV a 254 nm (B) da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

Observa-se nos gráficos apresentados na Figura 4.19 (A) e (B) que a redução dos valores de COD e da absorvância no UV a 254 nm da água de estudo durante todo o tempo de tratamento apresentou

comportamento semelhante, uma vez que esses dois parâmetros são indicativos da presença de compostos orgânicos.

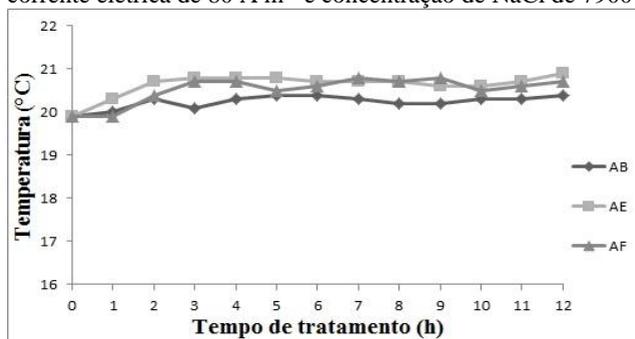
O tratamento da água de estudo somente pelo processo de eletroflotação não foi suficiente para que houvesse uma redução significativa dos valores de COD e da absorbância no UV a 254 nm, conforme pode ser observado nos gráficos apresentados na Figura 4.19 (A) e (B), respectivamente. Esses resultados indicam que além do processo de eletroflotação não reduzir esses parâmetros, provavelmente houve a formação de subprodutos orgânicos provenientes da eletrólise do óleo, como por exemplo, ácidos carboxílicos, que não são facilmente destruídos pelo OH no seio da solução (BRILLAS et al., 2009; GARCIA-SEGURA et al., 2014).

Os valores de COD e da absorbância no UV a 254 nm reduziram em média aproximadamente 40 % ($\sim 1,35 \text{ mg L}^{-1}$) e 90 % ($\sim 0,053$), respectivamente, somente após a filtração granular descendente. Esses resultados confirmam a importância da integração dos processos estudados.

4.3.1.4 Análise de temperatura

A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter a média da triplicata dos valores de temperatura da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme pode ser observada no gráfico apresentado na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Gráfico da média da triplicata dos valores de temperatura da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

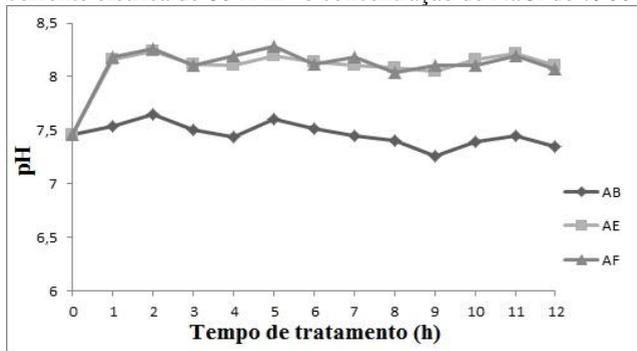
Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.20 que não houve uma variação significativa da temperatura da água de estudo durante todo o processo de tratamento. A temperatura inicial da água de estudo era de aproximadamente 20 °C, apresentando um aumento médio de $\pm 0,5$ °C após o processo de eletroflotação. De acordo com Larue e colaboradores (2003), o aumento da temperatura da água de estudo após a eletrólise é ocasionado pela conversão da energia elétrica em calor, conhecido como efeito Joule, que nesse caso pode ser considerado pequeno.

Todos os valores de temperatura da água de estudo ficaram de acordo com a Resolução 430/11 do CONAMA, a qual estabelece que a temperatura do efluente deve ser inferior a 40 °C para que possa ser lançado diretamente ao corpo receptor.

4.3.1.5 Análise de pH

A partir dos ensaios em que houve a integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, foi possível obter a média da triplicata dos valores de pH da água de estudo em função do tempo de tratamento, conforme pode ser observada no gráfico apresentado na Figura 4.21.

Figura 4.21 – Gráfico da média da triplicata dos valores de pH da água de estudo em função do tempo de tratamento, para o sistema piloto operando de forma integrada (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



Nota: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada, (AF) água filtrada.

Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.21 que os valores

de pH da água de estudo aumentaram após a aplicação do processo de eletroflotação. O valor médio de pH da água de estudo antes do tratamento era de 7,46 e após o processo eletroquímico foi para 8,12 (um aumento de aproximadamente 9 %). Esse comportamento do pH da água de estudo era esperado, uma vez que durante o processo de eletroflotação ocorre a liberação de hidróxidos, conforme apresentado na Equação 2.4. Dessa forma, os hidróxidos liberados no decorrer da reação fazem com que o valor de pH da água de estudo aumente.

De acordo com Motheo e Pinhedo (2000), esse aumento no valor de pH pode ser explicado pelos produtos que são formados nas superfícies dos eletrodos. No cátodo existe a ocorrência da redução da água com a consequente formação de gás hidrogênio e um aumento do valor de pH devido à formação de ânions hidroxila (OH^-). No ânodo três reações ocorrem simultaneamente: formação de gás oxigênio, gás cloro e a oxidação orgânica. Em oposição à formação de hidroxila no cátodo, no ânodo ocorre a formação de espécies de H^+ , o que consequentemente diminui o valor de pH. No entanto, esta variação do valor de pH para valores mais baixos não tem a mesma magnitude do valor de pH aumentando no cátodo, porque o balanço de carga envolve também a formação de gás cloro e a oxidação orgânica.

O valor médio de pH da água de estudo após a filtração granular descendente foi de 8,15, ou seja, após a filtração os valores de pH praticamente não aumentaram e permaneceram constantes. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 4.21, todos os valores de pH da água de estudo ficaram abaixo de 8,3 após todas as 12 h de cada um dos tratamentos realizados, estando este parâmetro de acordo com a Resolução 430/11 do CONAMA, a qual estabelece que o valor de pH do efluente deve estar entre 5 e 9 para que possa ser descartado diretamente ao corpo receptor.

4.3.1.6 Absorção na região do ultravioleta-visível

Para a análise de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível, foram realizadas as varreduras na faixa dos comprimentos de onda de 190 a 1100 nm, conforme descrito na metodologia, porém, foram apresentados somente os resultados da faixa dos comprimentos de onda de 200 a 500 nm, pois foram os comprimentos de onda que apresentaram valores de absorbância, conforme pode ser observado nos gráficos apresentados nas Figuras 4.22 a 4.24.

Figura 4.22 – Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo bruta (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).

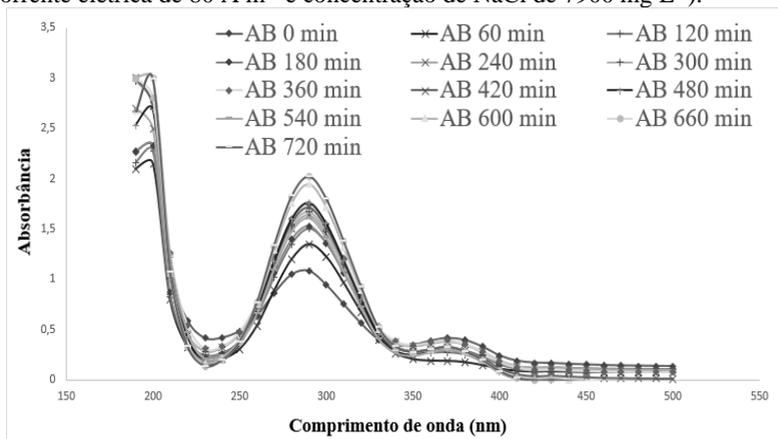


Figura 4.23 - Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo após o processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).

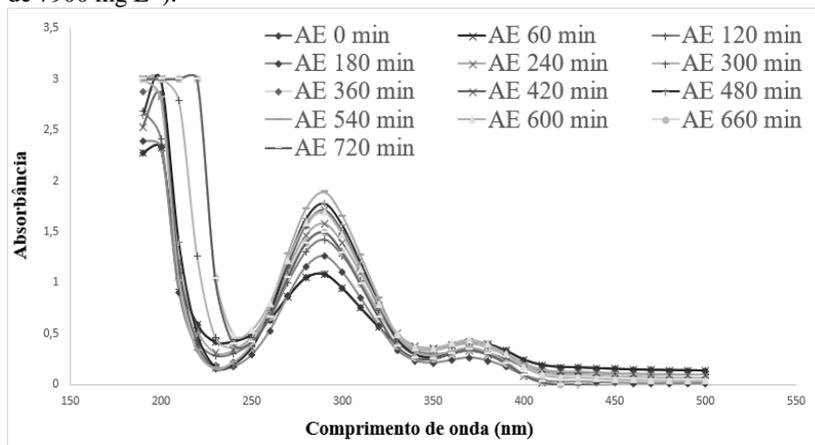
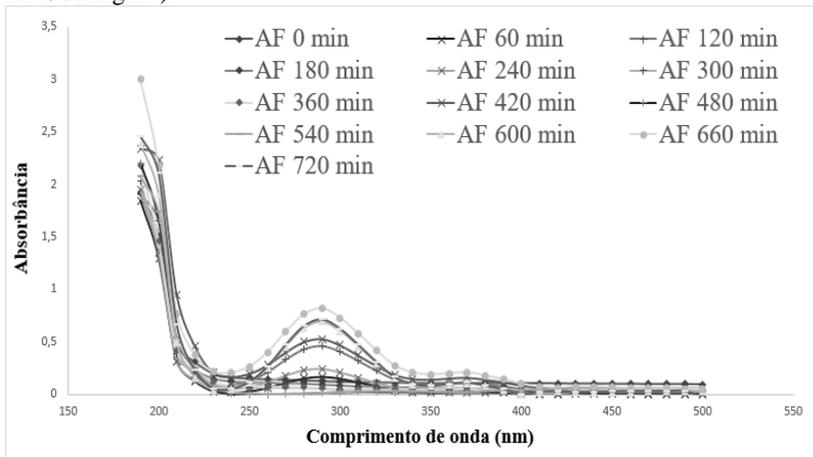


Figura 4.24 Gráfico dos resultados da espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm) da água de estudo após a filtração granular descendente (taxa de escoamento do efluente de $62 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de 80 A m^{-2} e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1}).



De acordo com Motheo e Pinheiro (2000), a região do comprimento de onda de 210 nm é característica de grupos fenólicos e carboxílicos, a região dos comprimentos de onda de 300 a 450 nm é característica de hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA) e o pico com máximo a aproximadamente 300 nm representa os compostos monoaromáticos de baixa massa molecular como o benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX). A partir dessas informações, observa-se nos gráficos apresentados nas Figuras 4.22 e 4.23 que praticamente não houve uma redução significativa da absorbância nesses comprimentos de onda após o processo de eletroflotação, podendo indicar a formação de subprodutos durante a eletrólise, assim como foi observado na análise da absorbância no comprimento de onda de 254 nm (Figura 4.19 B).

Somente após o tratamento da água de estudo através da filtração granular descendente (Figura 4.24) foi possível obter uma redução significativa da absorbância na região dos comprimentos de onda de 250 a 400 nm, mostrando a importância da integração dos processos na redução da absorbância na região dos comprimentos de onda característica de HPA e BTEX.

4.3.2 Resultados da limpeza do meio filtrante

4.3.2.1 Retrolavagem

O processo de retrolavagem utilizado para a limpeza do meio filtrante foi realizado após a interrupção (perda de carga no meio filtrante de 0,87 m) de cada um dos ensaios experimentais realizados com o sistema piloto operando de forma integrada.

Foram realizadas análises da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante para verificar a eficiência do processo de retrolavagem. Os parâmetros analisados foram: TOG, cor aparente e turbidez, além das análises complementares de absorbância no UV a 254 nm, STD, COD e espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa de 200 a 500 nm). As médias das triplicatas dos valores desses parâmetros antes e após o processo de limpeza, assim como as suas porcentagens de redução, podem ser observadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Médias das triplicatas dos valores de TOG, cor aparente, turbidez, absorbância no UV a 254 nm, STD e COD da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante.

Tempo (min)	TOG (mg L ⁻¹)	Cor aparente (uH)	Turbidez (uT)	UV 254 nm	STD (mg L ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)
0	476,48	4672	935,00	0,641	10672	2,86
10	20,38	23	1,09	0,283	5021	1,38
Redução (%)	95,72	99,51	99,88	55,85	52,95	51,96

Nota: (TOG) teor de óleos e graxas, (STD) sólidos totais dissolvidos, (COD) carbono orgânico dissolvido.

Observa-se na Tabela 4.5 que no início do processo de retrolavagem (tempo de 0 min), a água de lavagem apresentou elevados valores de TOG (476,58 mg L⁻¹), cor aparente (4672 uH) e turbidez (935 uT), além de STD (10672 mg L⁻¹). Esses elevados valores devem-se a sobrecarga no filtro após as 12 h de operação contínua do sistema piloto.

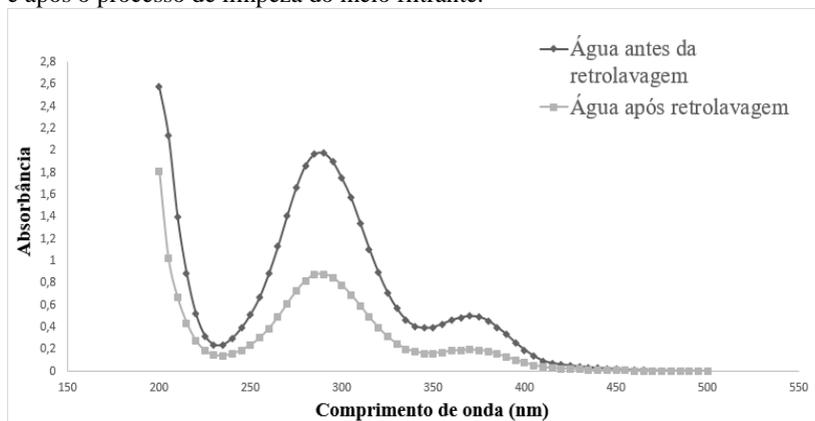
Após a realização do processo de retrolavagem (tempo de 10 min), observou-se uma redução de mais de 95 % da concentração de TOG (20,38 mg L⁻¹) e de mais de 99 % de redução dos valores de cor aparente (23 uH) e turbidez (1,09 uT) da água de lavagem.

Levando em consideração o percentual de redução de TOG, cor aparente, turbidez e seus valores finais, e ainda que a água utilizada para lavagem foi a água de estudo tratada pelo sistema piloto, a qual apesar de ter baixas concentrações de TOG ($\pm 15 \text{ mg L}^{-1}$) não era uma água livre de óleo, pode-se considerar que após os 10 min de retrolavagem obteve-se uma boa eficiência de limpeza do meio filtrante.

O processo de retrolavagem apresentou ainda uma redução de 55,85 % da absorbância no UV a 254 nm (0,283), 52,95 % de redução de STD (5021 mg L^{-1}) e 51,96 % de redução de COD ($1,38 \text{ mg L}^{-1}$) da água de lavagem.

Na Figura 4.25 pode ser observado o gráfico gerado a partir da análise de espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta-visível da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante, no qual foi realizada uma varredura na faixa dos comprimentos de onda de 200 a 500 nm.

Figura 4.25 – Espectro de absorção na região do ultravioleta-visível (varredura na faixa dos comprimentos de onda de 200 a 500 nm) da água de lavagem antes e após o processo de limpeza do meio filtrante.



Observa-se no gráfico apresentado na Figura 4.25 que após os 10 min de limpeza do meio filtrante por meio da retrolavagem, houve uma redução de mais de 50 % dos valores de absorbância no espectro de absorção na região dos comprimentos de onda de 250 a 400 nm, região característica de hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA) e uma redução de aproximadamente 30 % na região do comprimento de onda de 210 nm, região característica de grupos fenólicos e carboxílicos

(MOTHEO e PINHEDO, 2000).

O meio filtrante antes e após o processo de retrolavagem pode ser observado na Figura 4.26.

Figura 4.26 – Meio filtrante antes (A) e após (B) o processo de retrolavagem.



Observa-se na Figura 4.26 (A) uma camada de sólidos depositada na superfície do meio filtrante durante a operação do sistema piloto. Na Figura 4.26 (B) observa-se a diferença no aspecto físico do meio filtrante após o processo de retrolavagem, porém ainda é possível observar pequenas partículas aderidas aos grãos de areia que sedimentaram durante o processo de retrolavagem.

Apesar do processo de retrolavagem ter se mostrado eficiente e apresentado bons resultados quanto aos valores de redução do TOG, cor aparente e turbidez, acredita-se que seja interessante realizar estudos mais aprofundados do processo de limpeza, para que se verifique a possibilidade de uma redução mais significativa dos outros parâmetros analisados.

5 CONCLUSÕES

Considerando os objetivos propostos nesta pesquisa e os resultados obtidos, as conclusões foram:

O planejamento experimental DCCR completo com triplicata no ponto central, mostrou ser uma ferramenta importante para avaliar a influência dos parâmetros operacionais do reator eletroquímico na taxa de redução da concentração do TOG presente na água de estudo. Foi possível verificar que a taxa de escoamento do efluente foi o parâmetro operacional que mais influenciou nos resultados do processo de eletroflotação, seguida da densidade de corrente elétrica e da concentração de NaCl.

Por meio do planejamento experimental e da análise estatística dos dados, também, foi possível determinar as condições experimentais que proporcionam o maior índice da taxa de redução da concentração do TOG presente na água de estudo. A maior eficiência do processo de eletroflotação foi alcançada com as seguintes condições operacionais do reator eletroquímico: taxa de escoamento do efluente de $62,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica de $80,0 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl de 7900 mg L^{-1} . Nessas condições, com 30 min de eletrólise obteve-se uma redução de mais de 84 % do TOG inicial, levando o efluente a uma concentração de $57,69 \text{ mg L}^{-1}$. Com 180 min de eletrólise houve uma redução de mais de 94 % ($20,15 \text{ mg L}^{-1}$) do TOG inicial.

A integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente, em nível piloto, foi eficiente na redução da concentração do TOG presente na água de estudo. Com a integração dos processos estudados foi possível obter uma redução média do TOG da água de estudo de mais de 98 % ($6,42 \text{ mg L}^{-1}$), durante 12 h de tratamento, levando o efluente a valores aceitáveis pelas Resoluções CONAMA 393/07 (média mensal de 29 mg L^{-1} , com valor máximo diário de 42 mg L^{-1}) e 430/11 (até 20 mg L^{-1}), mesmo na primeira hora de tratamento, comprovando e encorajando a aplicabilidade da tecnologia no tratamento de águas residuais contaminadas com óleo. A integração dos processos de eletroflotação e filtração granular descendente demonstrou ser, também, eficiente na redução dos seguintes parâmetros: 99,88 % de turbidez, 99,12 % de cor aparente, 90 % de absorvância no UV a 254 nm e 40 % de COD.

Por fim, o processo de retrolavagem do meio filtrante foi considerado eficiente, apesar de tratar-se de um efluente oleoso. Após 10 min de retrolavagem, o processo apresentou uma eficiência de redução de 95,72 % da concentração de TOG ($20,38 \text{ mg L}^{-1}$), 99,51 %

de cor aparente (23 uH) e 99,88 % da turbidez (1,09 uT) da água de lavagem. O processo de limpeza do meio filtrante foi capaz de reduzir ainda 55,85 % da absorbância no UV a 254 nm (0,283), 52,95 % de STD (5021 mg L⁻¹) e 51,96 % de COD (1,38 mg L⁻¹).

6 RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se para futuras pesquisas:

○ Realizar um novo planejamento experimental utilizando o efluente real de água de produção de petróleo, uma vez que devido a questões burocráticas não foi possível obter o efluente para realizar os ensaios nessa tese.

○ Realizar estudos mais aprofundados do processo de limpeza do meio filtrante, por exemplo, a combinação de água + ar, para verificar a possibilidade de reduzir o tempo de retrolavagem e o consumo de água para lavagem.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 11799**: Material filtrante – areia, antracito e pedregulho – Especificação. Rio de Janeiro, 2016. 11 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7181**: Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016. 12 p.

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

ALVES, V. A.; SILVA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Análise por difração de raios X de filmes de óxido cerâmicos compostos por IrO₂/TiO₂/CeO₂. **Química Nova**, v. 23, n. 5, p. 608–613, 2000.

American Water Works Association (AWWA). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5. ed. USA: McGraw-Hill Inc., 1999.

American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22^a Ed. Washington – DC: APHA, 2012.

AMINI, S.; MOWLA, D.; GOLKAR, M.; ESMAEILZADEH, F. Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, p. 2186-2195, 2012.

ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R.; DEZOTTI, M. C.; JÚNIOR, O. A. Toxicity Assessment of Oil Field Produced Water Treated by Evaporative Processes to Produce Water to Irrigation. In: 7th IWA WORLD CONGRESS ON WATER RECLAMATION AND REUSE, Brisbane, Australia, 20-24 september, 2009. **Anais...IWA**–1658R1, 2009.

ARMITHARAJAH, A. The Interface Between Filtration and Backwashing. **Water Research**, v. 19, n. 5, p. 581-588, 1988.

AZEVEDO, E.; NETO, R.; DEZZOTI, M. TiO₂-photocatalyzed degradation of phenol in saline media: lumped kinetics, intermediates, and acute toxicity. **Applied Catalysis: Environmental**, v. 54, p. 165-173, 2004.

BABBITT, H. E.; DOLAND, J. J.; CLEASBY, J.L. **Abastecimento de Água**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1976. 592 p.

BADER, M. S. H. Seawater Versus Produced Water in Oil-Fields Water Injection Operations. **Desalination**, v. 208, p. 159-168, 2007.

BAGASTYO, A. Y.; RADJENOVIC, J.; MU, Y.; ROZENDAL, R. A.; BATSTONE, D. J.; RABAEY, K. Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on mixed metal oxide (MMO) titanium coated electrodes. **Water Research**, v. 45, p. 4951-4959, 2011.

BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of Electrochemistry**. 2. ed. New Jersey: Wiley Interscience, 2006. 747 p.

BANDE, R. M.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Oil field effluent water treatment for safe disposal by electroflotation. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, p. 503-209, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas, São Paulo: Editora da UNICAMP, 1996. 299 p.

BEYCHOK, M. R. **Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants**. 1. ed. Londres: John Wiley & Sons Ltd., 1967. 370 p.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRANDON, N. P. & KELSALL, G. H. Growth kinetics of bubbles electrogenerated at microelectrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 15, p. 475-484, 1985.

BRILLAS, E.; SIRE'S, I.; OTURAN, M. A. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 12, p. 6570–6631, 2009.

BURNS, S. E.; YIACOUMI, S.; TSOURIS, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. **Separation and Purification Technology**, v. 11, p. 221-232, 1997.

CABELLO, F. P. **Riegos localizados de alta frecuencia (RLAF) goteo, micro aspersión, exudación**. 3. ed. Madrid: Ediciones Mundi-Prensa, 1996. 511 p.

CAMPOS, J. C.; BORGES, R. M. H.; OLIVEIRA, FILHO, A. M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA, G. L. Oilfield waste water treatment by combined microfiltration and biological process. **Water Research**, v. 36, p. 95-104, 2000.

CAMPOS, J. C.; NOBREGA, R.; SANT'ANA Jr., G. L. Tratamento de água de produção de petróleo em reator biológico do tipo "air-lift". In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, João Pessoa, 2001. **Anais...João Pessoa: ABES**, 2001.

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

CAPPS, R. W.; METELLI, G. N.; BRADFORD, M. L. Reduce oil and grease content in wastewater. **Hydrocarbon Processing**, v. 1, p. 102-110, 1993.

CARVALHO, M. S.; CLARISSE, M. D.; CARDOSO, A. M.; BARBOSA, C. C. R.; BARBOSA, L. C. F.; LUCAS, E. F. Aplicação de copolímeros esféricos e porosos no tratamento de água produzida. In: 1º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Rio Grande do Norte, 2001. **Anais...Rio Grande do Norte: DPETRO**, 2001.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. 2006. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CERQUEIRA, A. A.; RUSSO, C.; MARQUES, M. R. C. Electroflocculation for textile wastewater treatment. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 659-668, 2009.

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

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação utilizando corrente alternada de frequência variável no tratamento de água de produção da indústria do petróleo**. 2011. 134 f. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

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

CRISPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: Princípios e Aplicações**. 1. ed. São Carlos: Rima, 2004. 96 p.

CUNHA, G. S.; DUTRA, A. J. B. Avaliação da eletroflotação no tratamento de água produzida de petróleo. **Holos**, ano 30, v. 3 – Edição Especial – XXV ENTMMME/VII MSHNT, p. 212-219, 2014.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

ÇAKMAKCI, M.; KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of Produced Water from Oil Production Fields by Membrane Process. **Desalination**, v. 222, p. 176-186, 2008.

DA SILVA, S. S.; CHIAVONE-FILHO, O.; DE BARROS NETO, E. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Integration of process induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199-200, p. 151-157, 2012.

DA SILVA, A. J. C.; DOS SANTOS, E. V.; MORAIS, C. C. O.;

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; CASTRO, S. S. L. Electrochemical treatment of fresh, brine and saline produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 233, p. 47-55, 2013.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. A.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, B112, p.55-62, 2004.

DE OLIVEIRA, J. S. **Tratamento da água produzida utilizando a eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/Fenton em reator de reciclo fechado**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade de Tiradentes, Aracaju, 2012.

DERMENTZIS, K.; MARMANIS, D.; CHRISTOFORIDIS, A.; OUZOUNIS, K. Electrochemical reclamation of wastewater resulted from petroleum tanker truck cleaning. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 13, p. 2395-2399, 2014.

DI BERNARDO, L.; BRANDÃO, C. C. S.; HELLER, L. **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. 1. ed. Rio de Janeiro: PROSAB-ABES, 1999. 114 p.

DI BERNARDO, L. Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (Brasil). **Tratamento de águas para abastecimento por filtração direta**. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 498 p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. **Método e Técnicas de Tratamento de Água**. 2. ed. São Carlos: Rima, 2005. 792 p.

DOS SANTOS, A .C. S.; CRUZ, S. M.; SOLETTI, J. I.; CARVALHO, S. H.; TONHOLO, J. ZANTA, C. L. P. S.; MIRAPALHETA, A. Tratamento de Efluentes Sintéticos da Indústria de Petróleo utilizando o método da Eletroflotação. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Campinas, 2007. **Anais...**Campinas: PDPETRO, 2007.

DOS SANTOS, E. V.; SENA, S. F. M.; DA SILVA, D. R.; FERRO, S.; DE BATTISTI, A.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Scale-up of electrochemical oxidation system for treatment of produced water

generated by Brazilian petrochemical industry. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8466-8475, 2014.

EBRAHIMI, M.; KOVACS, Z.; SCHNEIDER, M.; MUND, P.; BOLDUAN, P.; CZERMAK, P. Multistage filtration process for efficient treatment of oil-field produced water using ceramic membranes. **Desalination and Water Treatment**, v. 42, p. 17-23, 2012.

ELLIS, M. M.; FISCHER, P. W. Clarifying oilfield and refinery waste waters by gas flotation. **Journal of Petroleum Technology**, v. 25, n. 4, p. 426-430, 1973.

EMMENDOERFER, M. L. **Filtração lenta com retrolavagem para propriedades rurais de uso familiar**. 2006. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Sanitária e Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

EPA - **Oil and Gas Extraction Point Source Category Effluent Limitations Guidelines and New Source Performance Standards**. (1993). EPA, 40 CFR Part 435, March 4, (58 FR 12454).

FREIRE, D. D. C.; CAMMAROTA, M. C.; SANT'ANNA, JR, G. L. Biological treatment of oil field wastewater in sequencing batch reactor. **Environmental Technology**, v. 22, n. 10, p. 1125-1135, 2001.

FRINHANI, R. Q.; SAD, C. M. S.; MANTOVANI, G. L.; FILGUEIRAS, P. R.; MORIGAKI, M. K.; CASTRO, E. V. R. Estudo da Correlação do Teor de Sal e BSW em Petróleos do Estado do Espírito Santo. In: 30ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, Águas de Lindóia, 2007. Disponível em: <<http://sec.sbg.org.br/cdrom/30ra/resumos/T0115-1.pdf>>. Acesso em: 29 maio 2014.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. 2007. 261 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

- GARCIA-SEGURA, S.; CAVALCANTI, E. B.; BRILLAS, E. Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solarphotoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 588– 598, 2014.
- GARGOURI, B.; GARGOURI, O. D.; GARGOURI, B.; TRABELSI, S. K.; ABDELHEDI, E.; BOUAZIZ, M. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes. **Chemosphere**, v. 117, p. 309-315, 2014.
- GOBBI, L. C. A. **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação**. 2013. 121 f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2013.
- GOLDER, A. K.; HRIDAYA, N.; SAMANTA, A. N.; RAY, S. Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 134-140, 2005.
- GOMES, E. A. **Tratamento Combinado da Água Produzida de Petróleo por Eletroflotação e Processo Fenton**. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, Aracaju, 2009.
- HAMAN, D. Z.; SMAJSTRLA, A. G.; ZAZUETA, F. S. **Media filters for trickle irrigation in Florida**. Gainesville: University of Florida. 5 p. (Fact Sheet AE-57), 1994.
- HARRIS, DANIEL C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005.
- HENDRICKS, D. **Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological**. 1. ed. Broken Sound Parkway: International Water Organization, 2011.
- HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsion by electroflotation technique. **Separation Technology**, v. 6, p. 9-17, 1996.

HUISMAN, L. **Slow Sand Filtration**. Geneva: World Health Organization, 1974. 120 p.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technology**, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2012.

International Organization of Standardization. **ISO 9377-2:2000(E)**. Water quality – Determination of hydrocarbon oil index – Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatography, 2000.

IVES, K. J. Capture Mechanisms in Filtration. In: *The Scientific Basis of Filtration* (IVES, K. J., Editor) Noordhoff-Leyden, p.183, 1975.

KATAL, R.; PAHLAVANZADEH, H. Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: Application to the treatment of paper mill wastewater. **Desalination**, v. 265, p. 199-205, 2011.

LARUE, O.; VOROBIEV, E.; VU, C.; DURAND, B. Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions. **Separation and Purification Technology**, v. 31, p. 177-192, 2003.

LAWRENCE, A. W.; MILLER, J. A.; MILLER, D. L.; HAYES, T. D. Regional Assessment of Produced Water Treatment and Disposal Practices and Research Needs. **Society of Petroleum Engineers (SPE)** 029729, p. 373-392, 1995.

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

LEITE, J. C. A. **Estudo de um reator para eletroflotação de águas residuais da indústria do petróleo visando sua reutilização**. 352 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

LIMA, J. O.; ROSA, L. P. S.; LICONA, K. P. M.; MARQUES, J. J.; PEREIRA, Z. O. Desenvolvimento de um sistema de filtração aplicado ao tratamento da água produzida. In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Florianópolis, Santa Catarina, 09-13 outubro, 2011.

Anais...Florianópolis: PDPETRO, 2011.

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

MARKHASIN, I. L., NAZAROV, V. D., KOZLOVA, T. I. Vodostabzh. **Sanit. Tekh**, 1981.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002. 152 p.

MEDEL, A.; MÉNDEZ, E.; HERNÁNDEZ-LÓPEZ, J. L.; RAMÍREZ, J. A.; CÁRDENAS, J.; FRAUSTO, R. F.; GODÍNEZ, L. A.; BUSTOS, E.; MEAS, Y. Novel electrochemical treatment of spent caustic from the hydrocarbon industry using Ti/BDD. **International Journal of Photoenergy**, v. 2015, Article ID 829136, 18 p, 2015.

MENDONÇA, M. C. M. **Caracterização e tratabilidade de resíduos líquidos gerados em terminais de armazenamento de álcool e derivados de petróleo**. 2004. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

MENDONÇA, É. T. R.; Da MOTTA SOBRINHO, M. A.; CHIAVONE FILHO, O. Tratamento de água de produção de petróleo por flotação seguida de oxidação avançada. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, Florianópolis, Santa Catarina, 19 a 22 de outubro de 2014. **Anais...**Florianópolis: COBEQ, 2014.

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

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment Disposal and Reuse**. 4. ed. New York: McGraw - Hill Book, 2003. 1815 p.

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

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

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

MORAIS, C. C. de OLIVEIRA; DA SILVA, A. J. C.; DANTAS, W. S.; CASTRO, S. S. L. Tratamento da água produzida doce usando processo eletroquímico de oxidação avançada. **Blucher Chemistry Proceedings**, v. 1, n. 1, p. 755-764, 2015.

MONTHEO, A. J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LÉGER, J. M.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C. The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11 n. 1, p. 16-21, 2000.

MOTHEO, A. J.; PINHEDO, L. Electrochemical degradation of humic acid. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 67-76, 2000.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.18, n.1, p. 15-26, 2013.

MOUSTY, C.; FÓTI, G.; COMNINELLIS, C.; REID, V. Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 451-456, 1999.

NAHUI, F. N. B.; NASCIMENTO, M. R.; CAVALCANTI, E. B.; VILAR, E. O. Electroflotation of Emulsified Oil in Industrial Wastes

Evaluated with a Full Factorial Design. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 3, n. 25, p. 435-442, 2008.

NASCIMENTO, M. R. **A utilização da eletroflotação como alternativa na remoção de óleos emulsificados em efluentes da indústria de petróleo**. 2003. 125 f. Dissertação (Mestrado em Mineração e Geologia) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.

NUNES, J. A. **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**. 3. ed. Sergipe: Gráfica e Editora Triunfo Ltda, 2001.

OGP. The International Association of Oil & Gas Producers, Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment, **Report 364**, February 2005, 36p.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de Variáveis Operacionais e Interficiais na Flotação de Óleo por Gás Dissolvido**. 1995. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

OLIVEIRA, J. S. **Tratamento da água produzida utilizando a eletroflotação e o processo combinado eletroflotação/Fenton em reator de reciclo**. 2012. 113 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2012.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. New York: McGraw-Hill, 1999.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em: 22 outubro 2015.

PIEMONTE, V.; PRISCIANDARO, M.; MASCIS, L.; Di PAOLA, L.; BARBA, D. Reverse osmosis membranes for treatment of produced water: a process analysis. **Desalination and Water Treatment**, v. 55, p. 565-574, 2015.

PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial Electrochemistry**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1990. 654 p.

PONTES, J. P. S. D. **Tratamento eletroquímico de água produzida sintética para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.** 2010. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

RAMALHO, A. M. Z.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; SILVA, D. R. Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using a DSA-type anode at different flow rates. **Fuel**, v. 89, p. 531-534, 2010.

RÍO, A. I. del; FERNÁNDEZ, J.; MOLINA, J.; BONASTRE, J.; CASES, F. Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. **Desalination**, v. 273, p. 428-435, 2011.

RITTMANN, B. E. Analyzing biofilm processes used in biological filtration. **Journal American Water Works Association**, v. 82, n. 12, p. 62-66, 1990.

ROCHA, J. H. B.; GOMES, M. M. S.; FERNANDES, N. S.; DA SILVA, D. R.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 80-87, 2012.

RODRIGUES, J. B. S. M. **Contributo para o estudo das principais tecnologias de tratamento utilizadas no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera.** 2008. 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2008.

ROSA, J. J. **Tratamento de efluentes oleosos por floculação pneumática em linha e separação por flotação – processo FF.** 2002. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. 808 p.

ROSA, L. P. S.; SILVA, L. D.; ROCHA, I. C. C.; MARQUES, J. J. Microfiltração Tangencial Aplicada ao Tratamento de Água Produzida. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Uberlândia, Minas Gerais, 27-30 julho, 2009. **Anais...**Uberlândia: COBEQ-IC, 2009.

SANTOS, M. O. **Indústria de petróleo “off-shore” e seus impactos ambientais: O caso da Bacia de Campos**. 1995. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1995.

SANTOS, A. C.; DA SILVA, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Tratamento de água produzida de petróleo através da tecnologia eletroquímica. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Salvador, 2-5 outubro, 2005. **Anais...**Salvador: PDPETRO , 2005.

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

SILVA, J. F. C. **Tratamento de águas residuárias e efluentes sanitários sob a abordagem eletroquímica**. 2002. 225 f. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2002.

SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

Sítio do Ministério do Meio Ambiente (Brasil). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em: 20 novembro 2016. **CONAMA – Resolução 357/05**.

Sítio do Ministério do Meio Ambiente (Brasil). Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: 21 outubro 2016. **CONAMA – Resolução 393/07**.

Sítio do Ministério do Meio Ambiente (Brasil). Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>.
Acesso em: 21 outubro 2016. **CONAMA - Resolução no 430/11.**

SOMERVILLE, H. J.; BENNET, D.; DAVENPORT, J. N.; HOLT, M. S.; LYNES, A.; MAHIEU, A.; MCCOURT, B.; PARKER, J. G.; STEPHENSON, R. R.; WATKINSON, R. J.; WILKINSON, T. G. Environmental Effect of Produced Water from North Sea Oil Operations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 10, p. 549-558, 1987.

SONDHI, R.; BHAVE, R. Role of Backpulsing in Fouling Minimization in Crossflow Filtration with Ceramic Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 186, p. 41-52, 2001.

STEPHENSON, M. T. Components of Produced Water: A Compilation of Industry Studies. **Journal of Petroleum Technology**, v. 44, p. 548-603, 1992.

STEVENSON, D. G. Flow and Filtration Through Granular Media: The Effect of Grain and Particle Size Dispersion. **Water Research**, v. 31, n. 2, p. 310-322, 1997.

STEWART, M.; ARNOLD, K. Produced Water Treatment Field Manual. **Part 1 - Produced Water Treating Systems**, p. 1-134, 2011.

STROMGREN, T.; SORSTROM, S. E.; SCHOU, L.; KAARSTAD, I.; AUNAAS, T.; BRAKSTAD, O. G.; JOHANSEN, O. Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. **Marine Environmental Research**, v. 40, n. 2, p. 147-169, 1995.

TAVARES, M. G.; SANTOS, D. H. S.; TORRES, S. J. A.; PIMENTEL, W. R. O.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Efficiency and toxicity: comparison between the Fenton and electrochemical processes. **Water Science and Technology**, Jun 2016, wst2016278, 2016.

THOMAS, J. E. (Org.) **Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2.** ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 267 p.

TIBBETTS, P. J. C.; BUCHANAN, I. T.; GAWEL, L. J.; LARGE, R. A. comprehensive determination of produced water composition. In: Ray, J. P. & Engelhardt, F. R. (ed.). Produced water: technological/

environmental issues and solutions. New York: Plenum Publishing Corp. p. 97-113, 1992.

TRASATTI, S. Review Article: Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, p. 225-241, 1991.

TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.

UTVIK, T. I. R. Composition and characteristics of produced water in the North Sea. In: Produced Water Workshop Aberdeen, Scotland, 26-27 March, 2003.

VALENÇA, R. D.; VALENÇA, P. K. L. S.; PINHEIRO, A. D. T.; NETO, A. A. D.; NETO, E. L. B.; VANTAS, T. N. C. Remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna usando tensoativos de origem vegetal. In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, Florianópolis, 9-13 outubro, 2011. **Anais...Florianópolis: PDPETRO**, 2011.

VASCONCELOS, V. M.; PEREIRA, D. F.; VIEIRA, A. C.; ARANDA, D. A. G.; SILVA, G. F. da. Filtração com *Moringa Oleífera Lam*: uma Alternativa a Possível Tratamento de Água Produzida. In: II ENCONTRO NACIONAL DE MORINGA, Aracaju – Sergipe, 3-5 novembro, 2010. **Anais...Aracaju: ENAM**, 2010.

VEENSTRA, J. N.; MOHR, K. S.; SANDERS, D. A. Refinery wastewater management using multiple-angle oil water separators. In: INTERNATIONAL PETROLEUM ENVIRONMENT CONFERENCE, Albuquerque, Novo México, october 20, 1998. **Anais...Albuquerque: IPEC**, 1998.

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

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

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

ZANTA, C. L. P. S. **Eletrocatalise Heterogênea: O uso de ânodos dimensionalmente estáveis na oxidação de olefinas**. 2000. 174 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2000.

ZANTA, C. L. P. S.; MICHAUD, P. A.; ANDRADE, A. R.; BOODTS, J. F. C.; COMNINELLIS, C. H. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, p. 1211-1215, 2003.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Tabela com os resultados da média da triplicata dos ensaios granulométricos da areia utilizada como meio filtrante.

Tabela A1 - Resultados da média da triplicata dos ensaios granulométricos da areia utilizada como meio filtrante.

Peneira	Peso da	Peneira	Areia	Percentual	Percentual	
Nº	#	peso da	+ areia	retida	retido	
	(mm)	(g)	(g)	(g)	(%)	
					que passa	
					(%)	
10	2	387,2	389,0	1,8	0,26	99,74
16	1,19	380,3	510,3	130,0	18,52	81,23
30	0,59	348,3	832,0	483,7	68,90	12,32
40	0,42	281,1	335,2	54,1	7,71	4,62
50	0,30	360,77	360,77	0,0	0,00	4,62
70	0,21	332,2	355,3	23,1	3,29	1,32
100	0,15	329,5	335,7	6,2	0,88	0,44
200	0,074	320,2	321,6	1,4	0,20	0,24
	Fundo	317,5	319,2	1,7	0,24	0,00

APÊNDICE B – Tabela com os resultados obtidos a partir dos ensaios de porosidade e massa específica da areia utilizada como meio filtrante.

Tabela A2 - Resultados obtidos a partir dos ensaios de porosidade e massa específica da areia utilizada como meio filtrante.

	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Peso proveta (g)	70,17	35,48	35,48
Peso areia (g)	72,64	90,53	90,53
Volume de água (mL)	50	50	50
Peso água + proveta (g)	120,00	96,02	96,02
Volume água + areia (mL)	80	97	97
Peso água + proveta + areia (g)	192,64	186,55	186,55
<hr/>			
Volume de vazios	80,00	97,00	97,00
Volume de sólidos	30,06	36,32	36,32
Densidade da areia (g cm ⁻³)	2,42	2,49	2,49
Porosidade	0,624	0,626	0,626
<hr/>			
		Desvio médio	Desvio padrão
Porosidade média	0,625	0,0009	0,00094
Densidade média (g cm⁻³)	2,47	0,0311	0,0329

APÊNDICE C – Tabelas com os resultados obtidos por meio dos ensaios de otimização do processo de eletroflotação.

Tabela A3 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 1 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $70,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $38,21 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 5000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	340,25	340,25	0,00	31,40	31,40	0,00	7,86	7,86	8,21	8,21	24,6	24,6
30	331,49	130,52	60,63	33,78	23,88	29,31	7,79	8,40	8,65	7,08	24,6	24,4
60	337,89	110,33	67,35	30,74	17,89	41,80	7,86	8,54	9,00	8,35	24,5	24,1
90	339,14	95,26	71,91	28,12	16,22	42,32	8,50	8,47	9,03	8,70	24,6	23,9
120	341,68	87,10	74,51	33,31	18,45	44,61	8,68	9,28	8,98	8,94	24,7	24,7
150	340,00	83,74	75,37	29,14	16,00	45,09	8,18	9,04	8,97	8,93	24,7	24,8
180	339,00	81,66	75,91	30,74	16,26	47,10	8,31	8,40	9,01	8,95	24,9	24,9

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A4 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 2 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $130,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $38,21 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 5000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	322,78	322,78	0,00	25,00	25,00	0,00	6,89	6,89	9,34	9,34	23,3	23,3
30	312,84	225,68	27,86	23,43	18,00	23,18	7,17	8,04	9,38	8,96	23,4	23,4
60	323,93	218,87	32,43	25,76	17,98	30,20	7,11	7,39	9,38	9,20	23,1	22,9
90	325,86	210,14	35,51	24,55	16,54	32,63	7,25	7,01	9,44	9,33	22,8	22,4
120	327,27	201,81	38,34	24,10	15,99	33,65	7,29	7,45	9,43	9,31	22,3	22,8
150	316,10	190,23	39,82	25,54	16,48	35,47	7,18	7,49	9,41	9,39	22,7	22,5
180	319,00	188,72	40,84	23,41	14,94	36,18	7,15	7,43	9,35	9,32	22,1	22,9

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A5 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 3 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $70,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $101,91 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 5000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	144,45	144,45	0,00	22,10	22,10	0,00	6,50	6,50	9,39	9,39	25,1	25,1
30	140,75	65,74	53,29	21,40	12,20	41,59	6,80	9,37	9,62	7,61	25,4	25,9
60	139,00	46,16	66,79	20,00	10,10	49,50	6,81	9,09	9,39	8,56	25,3	26,2
90	137,63	40,20	70,79	19,88	9,87	50,35	6,78	8,66	9,39	9,14	25,3	26,3
120	125,74	34,55	72,52	21,25	10,14	52,28	6,73	8,83	9,59	9,43	25,5	27,0
150	127,00	31,12	75,50	19,77	9,07	54,12	8,26	8,67	9,53	9,28	26,2	27,5
180	134,00	28,00	79,10	20,40	9,16	55,10	8,66	8,81	9,54	9,49	26,2	27,3

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A6 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 4 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $130,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $101,91 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 5000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	220,25	220,25	0,00	24,10	24,10	0,00	6,56	6,56	9,14	9,14	26,4	26,4
30	223,59	169,29	24,29	23,20	18,20	21,55	6,52	8,92	9,14	7,62	27,1	26,1
60	213,20	138,96	34,82	24,00	15,90	33,75	6,54	8,12	9,14	8,92	27,3	27,0
90	212,71	133,55	37,21	21,97	14,31	34,87	6,49	8,36	9,18	9,20	26,9	27,2
120	217,70	131,72	39,49	23,45	15,02	35,95	6,05	8,13	9,19	9,22	26,8	27,1
150	211,10	124,35	41,09	22,90	14,20	37,99	5,93	8,03	9,21	9,21	26,8	27,0
180	215,00	122,81	42,88	22,00	13,60	38,18	5,94	8,12	9,22	9,25	26,6	26,9

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A7 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 5 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $70,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $38,21 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 11000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	265,13	265,13	0,00	32,10	32,10	0,00	7,44	7,44	18,04	18,04	26,2	26,2
30	259,81	132,47	49,01	29,50	19,40	34,24	6,29	8,96	18,69	16,55	26,0	25,7
60	250,46	88,32	64,74	30,80	18,40	40,26	6,29	8,26	18,86	18,16	25,2	25,5
90	257,97	83,14	67,77	31,00	18,28	41,03	6,12	7,95	18,85	18,66	25,8	25,8
120	261,09	78,66	68,87	29,40	16,60	42,52	7,06	7,98	18,82	18,76	25,8	25,7
150	252,25	75,18	70,20	29,80	16,94	43,15	7,41	7,86	18,75	18,74	25,6	25,6
180	256,00	73,42	71,32	30,00	16,60	44,67	6,08	7,70	18,66	18,68	25,7	25,8

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A8 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 6 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $130,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $38,21 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 11000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	137,76	137,76	0,00	12,00	12,00	0,00	6,64	6,64	19,22	19,22	31,4	31,4
30	122,50	97,43	20,47	11,20	9,70	13,39	6,40	7,25	19,26	18,46	31,5	30,6
60	123,89	95,16	23,19	10,70	8,76	18,13	6,27	7,25	19,22	19,10	31,1	31,0
90	120,13	85,30	28,99	10,98	8,40	23,50	6,38	7,20	19,22	19,10	31,0	30,7
120	128,55	86,89	32,41	11,00	8,40	23,64	6,31	7,12	19,21	19,20	31,0	30,9
150	122,33	78,35	35,95	11,50	8,60	25,22	6,24	6,95	19,18	19,19	30,9	30,8
180	125,00	76,28	38,98	10,70	7,81	27,01	6,02	6,86	19,11	19,08	30,6	30,7

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A9 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 7 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $70,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $101,91 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 11000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	324,40	324,40	0,00	44,00	44,00	0,00	6,49	6,49	18,45	18,45	27,7	27,7
30	314,23	100,33	68,07	42,10	20,90	50,36	7,32	9,88	18,73	16,48	28,0	28,2
60	318,16	79,17	75,12	41,00	17,85	56,46	8,24	9,86	18,73	17,98	28,1	28,4
90	313,70	70,14	77,64	40,50	17,15	57,65	8,49	9,44	18,62	18,37	28,2	28,6
120	322,35	66,54	79,36	41,70	16,79	59,74	7,97	8,71	18,59	18,44	28,1	28,7
150	315,74	62,18	80,31	42,00	16,25	61,31	8,09	8,62	18,56	18,43	28,3	29,0
180	320,00	60,09	81,22	42,40	16,06	62,12	8,28	8,68	18,55	18,42	28,2	29,0

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A10 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 8 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $130,0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $101,91 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 11000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	234,87	234,87	0,00	26,00	26,00	0,00	6,35	6,35	19,78	19,78	27,6	27,6
30	230,18	166,11	27,83	25,80	21,30	17,44	6,21	8,44	19,75	19,30	27,9	27,9
60	230,31	137,99	40,09	25,61	18,22	28,86	5,91	8,10	19,74	19,70	28,0	28,2
90	225,94	131,67	41,72	26,10	18,18	30,34	5,74	8,15	19,67	19,60	28,1	28,4
120	232,20	132,03	43,14	25,00	17,24	31,04	5,92	7,91	19,70	19,60	28,1	28,5
150	241,10	134,97	44,02	24,70	16,24	34,25	5,77	8,18	19,60	19,60	28,1	28,5
180	230,00	124,66	45,80	25,40	16,46	35,20	5,70	8,09	19,63	19,70	28,1	28,3

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A11 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 9 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $49,6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	224,78	224,78	0,00	44,00	44,00	0,00	7,53	7,53	16,13	16,13	26,7	26,7
30	230,65	60,75	73,66	43,60	18,10	58,49	8,60	9,54	15,18	11,61	26,7	26,3
60	228,31	43,31	81,03	42,20	14,88	64,74	7,36	9,48	16,61	13,94	26,8	26,6
90	225,45	37,78	83,24	41,87	14,55	65,25	6,59	9,35	16,78	15,24	25,4	26,0
120	223,89	32,45	85,51	43,40	13,20	69,59	8,17	9,46	16,75	16,13	26,8	27,1
150	232,11	23,66	89,81	42,00	12,53	70,17	8,36	9,05	16,76	16,46	26,4	27,0
180	220,00	20,52	90,67	42,90	12,68	70,44	8,30	9,35	16,92	16,66	26,2	26,4

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A12 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 10 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $150,4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	325,20	325,20	0,00	35,10	35,10	0,00	6,48	6,48	14,01	14,01	27,0	27,0
30	324,00	230,00	29,01	34,63	29,96	13,49	5,68	8,18	13,99	13,71	26,5	26,3
60	323,95	218,25	32,63	33,70	25,10	25,52	6,35	8,24	14,02	13,96	26,3	26,4
90	311,45	208,55	33,04	35,00	25,90	26,00	6,36	8,24	14,00	13,99	26,4	26,6
120	15,86	204,67	35,20	34,55	25,20	27,06	6,45	7,96	13,96	13,99	26,2	26,4
150	313,75	196,00	37,53	32,87	23,84	27,47	6,17	8,21	14,02	14,00	26,3	26,5
180	320,00	192,00	40,00	33,00	23,18	29,76	5,92	7,86	13,96	13,94	25,9	26,1

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A13 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 11 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $16,56 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	398,50	398,50	0,00	67,00	67,00	0,00	6,43	6,43	15,12	15,12	26,6	26,6
30	384,58	254,69	33,77	66,24	49,70	24,97	6,11	7,48	15,08	13,49	25,4	25,4
60	388,07	247,75	36,16	67,10	49,42	26,35	6,49	7,25	15,08	14,95	26,2	26,0
90	382,05	233,82	38,80	66,00	47,80	27,58	6,22	7,40	15,04	15,03	26,2	26,1
120	387,90	235,26	39,35	65,32	46,80	28,35	6,12	7,39	14,99	14,97	26,0	25,9
150	391,20	225,37	42,39	66,80	46,98	29,67	6,28	7,30	14,95	15,02	25,9	25,5
180	386,00	221,64	42,58	65,10	44,59	31,51	5,59	7,07	15,00	15,02	25,6	25,7

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A14 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 12 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $125,56 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	281,38	281,38	0,00	34,00	34,00	0,00	7,59	7,59	14,46	14,46	25,8	25,8
30	272,03	112,63	58,60	32,50	23,10	28,92	6,18	9,65	14,71	12,87	27,9	27,7
60	268,25	98,90	63,27	34,00	24,00	29,41	7,72	9,55	14,72	14,35	27,6	27,6
90	250,23	81,82	67,30	32,80	21,32	35,00	7,78	9,41	14,75	14,62	27,8	27,9
120	268,00	80,18	70,08	33,00	20,14	38,97	7,64	9,27	14,72	14,64	27,9	27,7
150	273,06	76,73	71,90	33,15	20,30	38,76	7,56	9,01	14,69	14,61	27,9	27,8
180	270,00	74,30	72,48	32,60	19,51	40,15	7,50	8,91	14,69	14,63	27,7	27,9

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A15 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 13 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 2960 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	245,23	245,23	0,00	31,00	31,00	0,00	6,18	6,18	5,63	5,63	28,0	28,0
30	238,46	127,55	46,51	29,10	17,94	38,35	6,35	8,59	5,68	5,64	27,8	28,0
60	234,53	108,12	53,90	30,15	17,87	40,73	6,18	8,13	5,66	5,65	27,6	27,9
90	242,50	104,49	56,91	28,63	16,22	43,35	6,17	7,92	5,67	5,66	27,5	27,8
120	247,05	103,55	58,09	29,70	16,20	45,45	6,30	8,13	5,67	5,63	27,4	27,6
150	236,06	93,38	60,44	28,42	14,10	46,87	6,08	7,94	5,63	5,63	27,3	27,6
180	238,00	90,82	61,84	29,10	15,03	48,35	6,33	7,93	5,64	5,61	27,2	27,5

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A16 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 14 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 13040 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	412,70	412,70	0,00	46,00	46,00	0,00	5,77	5,77	21,01	21,01	28,5	28,5
30	398,79	213,07	46,57	45,50	34,50	24,18	6,10	9,00	21,62	19,77	28,3	28,2
60	401,40	198,00	50,67	45,00	30,78	31,60	6,16	8,54	21,69	21,42	28,2	28,1
90	406,19	183,62	54,79	44,31	29,45	33,54	6,08	8,90	21,72	21,59	28,1	28,1
120	400,13	178,16	55,47	43,60	28,70	34,17	6,79	8,68	21,66	21,66	27,8	28,0
150	403,50	172,59	57,23	45,43	29,50	35,06	6,22	8,28	21,61	21,59	27,9	28,0
180	409,00	170,92	58,21	44,60	28,34	36,46	6,02	8,35	21,59	21,60	27,7	27,9

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A17 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 15 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	266,18	266,18	0,00	32,50	32,50	0,00	7,00	7,00	13,85	13,85	26,5	26,5
30	262,83	56,00	78,69	30,90	14,92	51,72	6,29	9,03	14,18	13,29	26,3	26,3
60	256,08	51,12	80,04	31,43	13,50	57,05	5,74	8,39	14,20	13,99	26,0	26,0
90	251,23	49,92	80,13	30,75	12,63	58,93	6,33	8,44	14,21	14,12	25,8	25,8
120	254,38	47,88	81,18	31,23	12,56	59,78	6,16	8,41	14,21	14,19	25,6	25,7
150	262,25	43,13	83,55	32,20	12,40	61,49	5,60	8,19	14,19	14,20	25,6	25,5
180	257,00	41,25	83,95	30,40	11,36	62,63	5,87	8,30	14,19	14,18	25,3	25,5

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A18 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 16 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	322,90	322,90	0,00	50,20	50,20	0,00	6,16	6,16	14,20	14,20	26,9	26,9
30	316,45	78,24	75,28	49,70	21,90	55,94	5,99	8,45	14,05	13,13	26,6	26,9
60	311,74	66,36	78,71	48,00	20,74	56,79	6,51	7,92	14,05	13,81	26,1	25,7
90	312,68	60,55	80,64	49,32	20,45	58,54	6,35	8,76	14,05	14,00	26,7	26,3
120	313,93	56,18	82,10	48,50	19,55	59,69	6,19	8,31	14,04	14,00	26,1	26,3
150	321,38	52,94	83,53	49,00	19,13	60,96	6,68	8,37	14,01	13,99	25,6	25,9
180	318,00	52,28	83,56	48,10	18,84	60,83	6,95	8,41	14,04	14,00	25,8	26,0

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

Tabela A19 - Resultados dos valores dos parâmetros TOG, turbidez, pH, condutividade e temperatura do ensaio 17 da otimização do processo de eletroflotação (taxa de escoamento do efluente: $100 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, densidade de corrente elétrica: $70,06 \text{ A m}^{-2}$ e concentração de NaCl: 8000 mg L^{-1}).

Tempo (min)	TOG (mg L^{-1})			Turbidez (uT)			pH		Condutividade (mS cm^{-2})		Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	
	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	Redução (%)	AB	AE	AB	AE	AB	AE
0	228,70	228,70	0,00	28,70	28,70	0,00	5,91	5,91	13,73	13,73	25,7	25,7
30	222,85	56,20	74,78	27,20	12,90	52,57	5,96	9,03	14,13	13,24	26,0	26,0
60	220,23	47,36	78,50	26,90	11,27	58,10	6,01	8,45	14,16	13,90	26,0	26,2
90	226,56	43,18	80,93	27,14	10,94	59,68	5,83	8,60	14,11	14,03	26,0	26,3
120	218,28	39,22	82,03	27,60	10,34	62,54	7,98	9,19	14,09	14,06	26,0	26,3
150	220,80	36,58	83,43	26,12	9,50	63,63	7,58	8,49	14,11	14,07	26,1	26,3
180	225,00	36,00	84,00	27,20	9,66	64,49	6,80	8,75	14,06	14,05	26,0	26,5

Notas: (AB) água bruta, (AE) água eletroflotada.

APÊNDICE D – Figura com a curva de calibração obtida para a determinação da concentração do TOG presente na água de estudo, em função da área pela concentração de óleo.

Figura A1 - Curva de calibração obtida para a determinação da concentração do TOG presente na água de estudo.

