

MARCELO RODRIGUES DO NASCIMENTO

TÍTULO:

***A Utilização da Eletroflotação como Alternativa
na Remoção de Óleos Emulsificados em Efluentes
da Indústria de Petróleo***

ORIENTADORES:

*Prof.^a Dra. Flora Nelly Bravo de Nahui
Orientadora*

*Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Co – Orientador*

*Campina Grande – PB
Março de 2003*

FOLHA DE APROVAÇÃO

MARCELO RODRIGUES DO NASCIMENTO

A Utilização da Eletroflotação como Alternativa na Remoção de Óleos Emulsificados em Efluentes da Indústria de Petróleo

Dissertação apresentada ao curso de Mestrado em Engenharia de Minas da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Mestre.

Dissertação Aprovada em: 07 / 03 / 2003

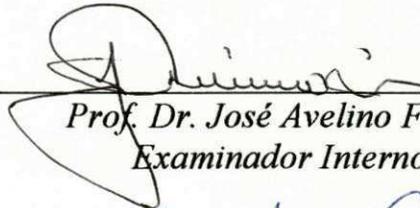
Banca Examinadora



Prof.ª Dra. Flora Nelly Bravo de Nahui
Orientadora



Prof. Dr. Eudésio Oliveira Vilar
Co - Orientador



Prof. Dr. José Avelino Freire
Examinador Interno



Prof.ª Dra. Sandra Helena Vieira de Carvalho
Examinadora Externa

AGRADECIMENTOS

- ☺ À Prof.^a **Dr^a Flora Nelly Bravo de Nahui** pela orientação dada nesse trabalho com muita assiduidade, paciência e competência;
- ☺ Ao Prof. **Dr. Eudésio Oliveira Vilar** pelo apoio dado ao longo de toda a pesquisa;
- ☺ À Prof.^a **Dr^a Eliane Bezerra Cavalcanti** por toda dedicação e sugestões vitais para a conclusão desse trabalho;
- ☺ Aos **amigos do Laboratório de Engenharia Eletroquímica (LEEq)**: Ilza Marcela, Verônica, Georgiana, Fernando, Fábio, e André pelo companheirismo e incentivo;
- ☺ Agradeço a **Maria do Carmelo** (Secretária do DMG) por toda a dedicação e competência na assistência a todos os mestrandos do curso;
- ☺ Ao **CNPq, CTPETRO e UFAL** pelo apoio financeiro dado através da bolsa de estudo durante 5 meses de pesquisa; e em especial ao Prof. Dr. **Josealdo Tonholo**;
- ☺ Ao **CTCC** (Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado – Albano Franco) por ceder o espaço físico e equipamentos para a realização de análises físico-químicas; e em especial à **Fátima Vieira**, responsável pelo Laboratório de Tratamento de Efluentes;
- ☺ A **OXITENO S.A.** e a **CLARIANT S.A.** pela contribuição dada ao trabalho através do fornecimento de reagentes;
- ☺ A **PETROBRAS (Pólo Industrial de Guamaré e Mossoró – RN)** pela doação das amostras provenientes do efluente das plataformas, em especial a **Antônio Faria Lima**.

DEDICATÓRIA

Essa tão sonhada e esperada conquista e realização pessoal e profissional surgiu de ensinamentos e orientações que jamais serão esquecidas, pois foram passadas com muito carinho e dedicação. Recebi uma educação regada de princípios e muito amor. Amor que é incomparável, um amor eterno, o amor de minha querida MÃE: Maria Ferreira do Nascimento. É para ela que dedico esse trabalho e o meu esforço. Esforço esse que se enche de orgulho nos olhos da minha melhor amiga e companheira. Obrigado minha mãe por tudo que até hoje tem me dado.

MENSAGEM

“Por vezes deixas de viver tantas coisas pelo simples fato de acreditares que não és capaz de transformar a tua conduta, os teus sentimentos, a tua abertura para com a vida e assim, as infinitas possibilidades que te são dadas não podem alcançar o teu coração. Tua capacidade provém da tua fé, por isso deixa brotar no teu solo aquilo que desejas viver e rega com a tua dedicação, com a tua alegria, com a tua determinação e não tardará o momento onde poderás ver o que a vida reserva para ti”.

(Autor desconhecido)

Índice Geral

RESUMO.....	I
ABSTRACT.....	II
LISTA DE SÍMBOLOS.....	III
LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VII
Capítulo 01 - Introdução.....	01
1.1 – Histórico.....	05
1.2 – Eletroflotação.....	06
1.3 – Objetivos	11
Capítulo 02 – Revisão Bibliográfica.....	12
2.1 – O Processo de Coagulação	19
2.1.1 – Efeito do pH na coagulação primária.....	19
2.1.2 – Coagulantes de Ferro	20
2.1.3 – Coagulantes de Alumínio.....	20
2.1.4 – O Uso de Coagulantes a Base de Polímeros Inorgânicos	25
2.1.5 – Dosagem Ótima de Coagulante	28
2.2 – Remoção de Tingimentos (Descolorização).....	28
2.3 – Outros Usos.....	30
2.3.1 – Eletrogeração Pulsada.....	31
Capítulo 03 – Fundamentos Teóricos.....	32
3.1 – Separação de Emulsões Óleo-Água.....	37
3.2 – O petróleo.....	39

3.3 – Células Eletroquímicas.....	41
3.3.1 – Projeto do Ânodo e sua Especificação.....	42
3.3.2 – Desenho do cátodo e sua especificação.....	43
3.4 – Eletrocatalise.....	44
3.5 – Emulsões de Óleo em Água.....	51
3.5.1 – Agentes Emulsificantes e Estabilidade das Emulsões.....	51
3.6 – Interface líquido/líquido – Um breve estudo no comportamento químico das emulsões óleo – água.....	53
3.6.1 – Colóides e Surfatantes.....	54
3.6.2 – Propriedades importantes dos Surfatantes (emulsificantes).....	56
3.6.3 – A Dupla Camada Elétrica.....	58
3.7 – Interfaces com Cargas Elétricas.....	59
3.8 – O Potencial Zeta (ζ).....	61
3.9 – Coagulação & Flocculação.....	62
3.9.1 – Modelos Teóricos da Coagulação e da Flocculação.....	63
3.9.2 – Modelos Físicos da Coagulação.....	64
3.9.3 – Modelo da Dupla Camada.....	64
3.9.4 – Modelo Químico da Coagulação.....	66
3.9.4.1 – Produtos da Hidrólise.....	66
3.9.4.2 – Dosagem de Coagulante versus Turbidêz e pH.....	67
Capítulo 04 – Material e Métodos	68
4.1 – Montagem do Sistema Experimental.....	68
4.1.1 – Célula de Eletroflotação.....	68

4.1.2 – Sistema Experimental Completo.....	69
4.2 – Preparação da Emulsão Óleo – Água.....	72
4.3 – Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG).....	75
4.3.1 – Procedimento para a determinação do TOG.....	76
4.4 – Parâmetros operacionais.....	76
4.4.1 – Seleção das variáveis relevantes na técnica da eletroflotação.....	76
4.4.2 – Planejamento Experimental(operação em batelada).....	78
4.4.3 – Planejamento Experimental (operação semi – contínua).....	80
Capítulo 05 – Resultados e Discussões.....	82
5.0 – Resultados da 1ª etapa – operação em batelada - Planejamento Fatorial Completo 2 ⁴	82
5.1 – Verificação dos Efeitos das variáveis independentes sobre as respostas.....	83
5.2 - <i>Análise dos Efeitos</i> – Processo em batelada.....	85
5.3 – Análise das Superfícies de Resposta – processo em batelada.....	89
5.3.1 – Análise das Superfícies de Resposta para a Eficiência de remoção do óleo.....	90
5.3.2 – Análise das Superfícies de Resposta para a Potência.....	97
5.4 – Resultados da 2ª etapa – operação semi–contínua - Planejamento Fatorial Completo 2 ²	104
5.5 – Verificação dos Efeitos das variáveis independentes sobre as respostas.....	105
5.6 - <i>Análise dos Efeitos</i> – Processo semi – contínuo.....	107
5.7 – Análise das Superfícies de Resposta – operação semi – contínua.....	110
5.7.1 – Análise da Superfície de Resposta para a Eficiência de remoção do óleo.....	111
5.7.2 – Análise da Superfície de Resposta para a Potência.....	113

06 – Conclusões.....	115
07 – Bibliografia.....	117
ANEXOS	123

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento para efluentes da indústria de petróleo com altas salinidades foi um desafio devido ao aumento da produção de óleo no Brasil. A salinidade elevada e os grandes volumes envolvidos normalmente impedem o uso de processos biológicos. Este trabalho pretende avaliar na escala de bancada, a separação do petróleo emulsificado na água usando a técnica eletroquímica de eletroflotação como alternativa ao método preliminar de separação por gravidade usado no tratamento de águas oleosas em plataformas marítimas, esse processo visa melhorar a qualidade do efluente descartado em plataformas off-shore. Uma célula de eletroflotação de configuração retangular foi projetada e construída em acrílico, foram usados como materiais eletródicos um cátodo expandido de aço inoxidável e um DSA (ânodo dimensional estável) de composição nominal $Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,6}O_2$. Os efeitos de algumas variáveis operacionais foram investigados no processo, como: concentração inicial do óleo, intensidade de corrente, concentração do agente floculante e salinidade. Foi realizado também um estudo comparativo com um eletrodo de ferro perfurado usado como o ânodo sacrificial. Os experimentos foram realizados com o uso do planejamento experimental de dois tipos: na primeira fase um planejamento fatorial 2^4 , com três repetições no ponto central, para investigar o processo com a célula em batelada e, na segunda etapa um planejamento do tipo 2^2 com a célula operando com recirculação (processo contínuo). Os cálculos estatísticos foram feitos usando o software STATISTICA 6.0. A separação máxima do óleo foi de 98,76% obtidas nas melhores condições como: 0,3 A, 4,0 ppm do agente floculante, 3,38% de NaCl em peso e 20 minutos de eletrólise. O consumo de energia elétrica foi em média de 0,167 kWh/m³. O efluente tratado apresentou um teor de óleos e graxas (TOG) menor de 20 ppm. A concentração inicial de óleo que forneceu uma melhor remoção foi a de 1050 ppm. Os resultados indicam que o consumo de energia é afetado significativamente na presença do NaCl na técnica de eletroflotação. Isto faz dessa técnica um método útil em remover os óleos emulsificados e pode prevenir os acidentes com efluente com grandes quantidades de óleos que são derramados na água do mar.

ABSTRACT

The development of new treatment technologies for petroleum industry effluent with high salinity has been a challenge due to the increase of oil production in Brazil. High salinity and the great volumes normally involved prevent the use of biological processes. This work intends to evaluate in bench scale, the separation of emulsified petroleum in water using the electroflotation technique as alternative to the gravity separation method used in the primary oily water treatment in maritime platforms, as a process to improve the quality of the discarded effluent in off-shore platforms. A rectangular configuration electroflotation cell was designed and constructed in acrylic, a stainless steel expanded cathode and a DSA (dimensionally stable anode) of nominal composition $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$ had been used as electroodic material. The effects of some operating variables investigated in the process were electric current, initial oil concentration, flocculant agent concentration and salinity. A comparative study with perforated iron electrode used as sacrificial anode also was carried out. The experiments had been carried through with the use of the experimental planning of two types: in the first phase a factorial planning 2^4 , with three repetitions in the central point, to investigate the process with the cell in batch mode, the second stage a planning of type 2^2 with the cell operating in continuous mode. Statistical calculations were done by using STATISTICA 6.0 software. The maximum oil separation was 98.76% obtained at optimum conditions such as: 0.3 A, 4.0 ppm of flocculant agent, 3.38 wt % of NaCl and 20 min of electrolysis. With electric energy consumption of 0.167 kWh/m³. The effluent once treated yielded an effluent with (TOG) less than 20 ppm. The initial oil concentration that supplied one better removal was 1020ppm. The results indicate that the energy consumption in electroflotation technique decrease significantly in presence of NaCl. This makes electroflotation technique a useful method in removing oil emulsions formed after accidents of oil spills in seawater.

LISTA DE SÍMBOLOS :

A	ampère (unidade de intensidade de corrente)
$C_{\text{Óleo}}$	concentração de óleo [ppm]
$C_{\text{Floculante}}$	concentração de floculante [ppm]
C_{NaCl}	concentração de Cloreto de Sódio [ppm]
F	constante de Faraday [C/eq]
j	densidade de corrente [A/m^2]
Q_V	vazão volumétrica, [m^3/s]
t	tempo, [min]
T	temperatura [$^{\circ}C$]
TOG	Teor de óleos e graxas

Letras Gregas:

ζ	potencial zeta
μ	viscosidade dinâmica, [kg/m.s]
ν_e	numero de elétrons participantes da reação
η	sobretensão [mV] ou [V]
ε	Constante dielétrica do meio

LISTA DE FIGURAS :

Figura 1.1 – Lagoa para armazenamento de águas oleosas.....	4
Figura 1.2 – Tanque para armazenamento de emulsões óleo – água.....	2
Figura 1.3 – Diagrama esquemático de um processo de eletrocoagulação usando ânodos sacrificiais de Al.....	7
Figura 2.1 – Frações molares dos compostos de alumínio em função do pH da solução....	22
Figura 2.2 – Variações no pH das soluções e dos potenciais anódico e catódico do Al, a uma densidade de corrente de 20A m^{-2} durante 3 horas, para uma concentração de íon alumínio 10^{-4}M e 25°C	22
Figura 2.3 – Diagrama pH - atividade para Al^{+3} em equilíbrio com $\text{Al}(\text{OH})_3$ (amorfo)....	23
Figura 3.1 – Esquema de uma célula de eletroflotação com eletrodos não-sacrificiais.....	36
Figura 3.2 – Esquema de laboratório de um processo eletrolítico para remoção de óleos em emulsões.....	39
Figura 3.4 – A ilustração para o possível mecanismo para a redução do oxigênio.....	49
Figura 3.5 – Formação de uma emulsão e conseqüente separação das fases.....	53
Figura 3.6. – Esquema da estrutura de um surfatante.....	55
Figura 3.7 – Esquema da estrutura de uma emulsão do tipo – água.....	55
Figura 3.8 – Esquema de uma emulsificação.....	57
Figura 3.9 – Esquema de uma micela esférica.....	58
Figura 3.10 – Estrutura da Dupla Camada Elétrica.....	60
Figura 3.11 – Coagulação a partir da sobreposição da dupla camada.....	62
Figura 3.12 – Coagulação através de atração hidrofóbica.....	62
Figura 3.13 - Flocculação através de ponteamto de polímero.....	63

Figura 4.1 – Célula de Eletroflotação.....	68
Figura 4.2 – Célula de Eletroflotação operando em batelada.....	69
Figura 4.3.a – Diagrama esquemático do sistema completo operando em modo contínuo.....	70
Figura 4.3.b – Visão geral do sistema experimental completo operando em modo semi-contínuo.....	71
Figura 4.4 – Procedimento para preparação de uma emulsão do tipo óleo/água.....	73
Figura 5.1 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interações sobre a resposta: remoção.....	85
Figura 5.2 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interações sobre a resposta: consumo energético.....	86
Figura 5.3 – Valores observados versus valores preditos para a resposta % de Remoção..	88
Figura 5.4 –Valores observados versus valores preditos na potência requerida.....	89
Figura 5.5 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{Floc} e X_{oleo} para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{cor} = 1,95$ A.....	91
Figura 5.6 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e X_{oleo} para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{Floc} = 18$ ppm.....	92
Figura 5.7 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{sal} e X_{oleo} para $X_{cor} = 1,95$ A e $X_{Floc} = 18$ ppm.....	93
Figura 5.8 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e X_{Floc} para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{oleo} = 625$ ppm.....	94
Figura 5.9 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{sal} e X_{Floc} para $X_{cor} = 1,95$ A e $X_{oleo} = 625$ ppm.....	95
Figura 5.10 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e X_{sal} para $X_{oleo} = 625$ ppm e $X_{Floc} = 18$ ppm.....	96
Figura 5.11 – Superfície de resposta do consumo de energia em kwh/m^3 em função de X_{Floc} e X_{oleo} para $X_{cor} = 1,95A$ e $X_{sal} = 25000$ ppm.....	98

Figura 5.12 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e $X_{\text{óleo}}$ para $X_{\text{cor}} = 1,95 \text{ A}$ e $X_{\text{Floc}} = 18 \text{ ppm}$	99
Figura 5.13 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e X_{Floc} para $X_{\text{cor}} = 1,95$ e $X_{\text{óleo}} = 625 \text{ ppm}$	100
Figura 5.14 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{cor} e $X_{\text{óleo}}$ para $X_{\text{sal}} = 25000 \text{ ppm}$ e $X_{\text{Floc}} = 18 \text{ ppm}$	101
Figura 5.15 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{cor} e X_{Floc} para $X_{\text{sal}} = 25000 \text{ ppm}$ e $X_{\text{óleo}} = 625 \text{ ppm}$	102
Figura 5.16 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e X_{cor} para $X_{\text{Floc}} = 18 \text{ ppm}$ e $X_{\text{óleo}} = 625 \text{ ppm}$	103
Figura 5.17 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interação sobre a resposta: <u>remoção</u>	108
Figura 5.18 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interação sobre a resposta: <u>consumo energético</u>	108
Figura 5.19 – Valores observados versus valores preditos para a resposta % de Remoção.....	109
Figura 5.20 –Valores observados versus valores preditos na potência requerida.....	110
Figura 5.21 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função do tipo de Eletrodo e da Vazão.	111
Figura 5.22 – Aspecto visual das amostras tratadas com DSA e ferro.....	113
Figura 5.23 – Superfície de resposta da potência requerida (kWh/m^3) em função do tipo de Eletrodo e da Vazão.	114

LISTA DE TABELAS :

Tabela 1.1 – Principais tipos de processos utilizados por autoridades internacionais em trabalhos com tratamento de efluentes.....	1
Tabela 1.2 – Tratamentos Convencionais de Efluentes.....	2
Tabela 2.1 – Comparação da área superficial/tempo/potência produzida para três métodos de geração de bolhas	17
Tabela 2.2 – Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas	18
Tabela 3.1 – Número de carbono, pontos de ebulição e número possível de isômeros parafínicos.....	41
Tabela 3.2 - Alguns típicos eletrocatalisadores para as reações usadas extensamente na tecnologia eletroquímica	46
Tabela 3.3 – Propriedades de eletrocatalisadores práticos	48
Tabela 3.4 - Densidades de corrente de troca e pendentes de Tafel para a reação da evolução do hidrogênio em $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	50
Tabela 4.1 – Especificações para Óleo Diesel Automotivo Comercial.....	74
Tabela 4.2 – Valores reais e codificados das variáveis estudadas (modo estático).....	78
Tabela 4.3 – Matriz Planejamento Fatorial 2^4 completa – célula de eletroflotação operando em batelada.....	79
Tabela 4.4 – Valores reais e codificados das variáveis estudadas (modo contínuo).....	80
Tabela 4.5 – Matriz Planejamento fatorial completo 2^2	81
Tabela 5.1 – Matriz Planejamento Fatorial 2^4 completa com as respostas – célula de eletroflotação operando em batelada.....	82
Tabela 5.2 – Análise da Variância (ANOVA) para a remoção (%) do teor de óleos e graxas (TOG) e do consumo energético (kWh/m^3) obtidos na célula de eletroflotação operando em modo estático.....	83
Tabela 5.3 – Equações codificadas da remoção (%) e do consumo energético kWh/m^3 ..	84

Tabela 5.4 – Estimativa dos efeitos para % Remoção e Potência para o processo de eletroflotação.....	87
Tabela 5.5 – Matriz Planejamento fatorial completo 2^2 com as respostas (célula de eletroflotação operando com alimentação contínua).....	104
Tabela 5.6 – Condições Experimentais no regime contínuo.....	105
Tabela 5.7 – Análise da Variância (ANOVA) para a remoção (%) do teor de óleos e graxas (TOG) e do consumo energético (kWh/m^3) obtidos na célula de eletroflotação operando em modo contínuo.....	105
Tabela 5.8 – Equações codificadas da remoção (%) e do consumo energético (kWh/m^3) – modo contínuo.....	106
Tabela 5.9 - Estimativa dos efeitos para % Remoção e Potência para o processo de eletroflotação – modo contínuo.....	107

Capítulo 01 – Introdução

O armazenamento de água apropriada para beber é essencial à vida. A qualidade da água naturalmente disponível varia extremamente de lugar a lugar e, em muitos casos pode ser necessário remover as bactérias, sais, íons de metais-pesados e poluentes orgânicos; a dessalinização, a cloração e a precipitação química são as técnicas mais comuns para tratamento.

Qual é o papel da eletroquímica no tratamento da água e de efluentes? Uma resposta seria: *um papel fundamental*, pois mesmo havendo muitos métodos competitivos, estes são limitados. A Tabela 1.1 resume os processos principais usados nos três estágios do tratamento de resíduos urbanos.

Tabela 1.1 – Principais tipos de processos utilizados por autoridades internacionais em trabalhos com tratamento de efluentes.

Etapa (estágio)	DBO (valor/mgcm ³)	Processos biológicos ou mecânicos	Processos físicos ou químicos
Primário	400-250	Cominuição, sedimentação, digestão de lodos ou incineração.	Floculação por aditivos químicos, flotação.
Secundário	250-40	Percolação através de filtros de lodo ativado, oxidação biológica, nitrificação.	Flotação, coagulação por aditivos, precipitação (exemplo, fosfatos, fluoretos, metais pesados), filtração.
Terciário	40<20	Filtração, lagoas de oxidação, desinfecção.	Tratamento com Cl ₂ ou O ₃ , adsorção em grandes interfaces de carbono, osmose, esterilização ultravioleta.

(Fonte: Delgadillo e Alegre, 1991).

Os métodos mecânicos e biológicos são muito eficazes em uma grande escala e os métodos físicos e químicos são usados para superar dificuldades particulares tais como a esterilização final, remoção do odor, a remoção de produtos químicos inorgânicos e óleo ou quebrar emulsões de gorduras. A tabela 1.2 mostra algumas aplicações dos métodos convencionais no tratamento de efluentes e suas principais limitações.

Tabela 1.2 – Tratamentos Convencionais de Efluentes.

DESCRIÇÃO	APLICAÇÃO	DESVANTAGENS
<i>Tratamento Biológico:</i> lodos ativados, aeração estendida, lagoas aeradas, tratamentos em terra (Landfarming).	Remoção de DBO	Altos tempos de residência, necessidade de nutrientes, grandes tanques de aeração, lagoas e áreas de terra, muitos compostos tóxicos não são removidos, remoção de cor variável.
<i>Precipitação Química:</i> adição-precipitação de cátions multivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+}) com ajuste do pH.	Metais Pesados, Sólidos Suspensos, DBO e DQO.	Remoção de cor variável, dependente do tipo de corante e o tipo de processo de tingimento, pouca informação sobre a remoção da DBO e DQO. Problemas na manipulação de reagentes químicos.
<i>Carvão Ativado:</i> passagem do efluente por leitos de carvão (como um pré-tratamento para outros tratamentos).	Remoção de DBO, DQO e Cor	Alto custo de investimentos, grandes tempos de residência, baixa capacidade de adsorção, regeneração freqüente e cara.
<i>Ultrafiltração:</i> permeação de água sob altas pressões através de membranas poliméricas especiais.	Remoção de DBO, DQO e Cor	Entupimento freqüente das membranas, metais pesados não removidos, troca e limpeza freqüente de membranas.
<i>Ozônio:</i> ozônio gerado por descarga elétrica, usado para oxidar orgânicos.	Remoção de DBO, DQO e Cor	Altos custos de investimento, metais pesados sólidos devem ser tratados em separado.

(Fonte: Demmin e Urich, 1988 – apud Delgadillo e Alegre, 1991).

A poluição de óleos em corpos receptores de água juntamente com outras substâncias orgânicas é um problema que ocorre com efluentes lançados por várias indústrias (refinarias de petróleo, alimentícias, etc). As autoridades públicas responsáveis pelo controle ambiental procuram fazer com que haja uma redução da quantidade de óleo derramado nos rios e oceanos. Segundo o CONAMA 20/86 os efluentes descartados pelas plataformas das refinarias não deverão exceder o valor de 20 mg/L, relativo à concentração de óleos e graxas. Quando o destino do óleo for uma fonte de água pura, somente poderá existir 0,5% de óleo no efluente.

Geralmente, o petróleo e a água encontram-se no fundo do poço sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas a agitação e cisalhamento, promovendo a dispersão de uma fase em outra, dando origem a diminutas gotas. A presença de tensoativos naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, dentre outros), de caráter lipofílico dominante, propicia a formação de emulsões de petróleo e água, do tipo água-óleo, isto é, contendo gotas de água dispersa no petróleo. Esses tensoativos (surfactantes) migram para a interface óleo-água, gerando emulsões estáveis.

Durante o processo de produção do petróleo, a emulsificação do óleo pode se dar através do cisalhamento imposto pelas bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo (Rodrigues, 1999). As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfatantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas (Oliveira, 1995 - apud Rodrigues, 1999). Segundo Capps et al., 1993 - apud Rodrigues, 1999, o teor de óleos e graxas em efluentes oriundos das plataformas de petróleo varia entre 42 – 2000 mg/L. A figura 1.1 mostra uma “piscina” destinada para o armazenamento de águas oleosas do Pólo Industrial de Guamaré (RN) – PETROBRAS®.

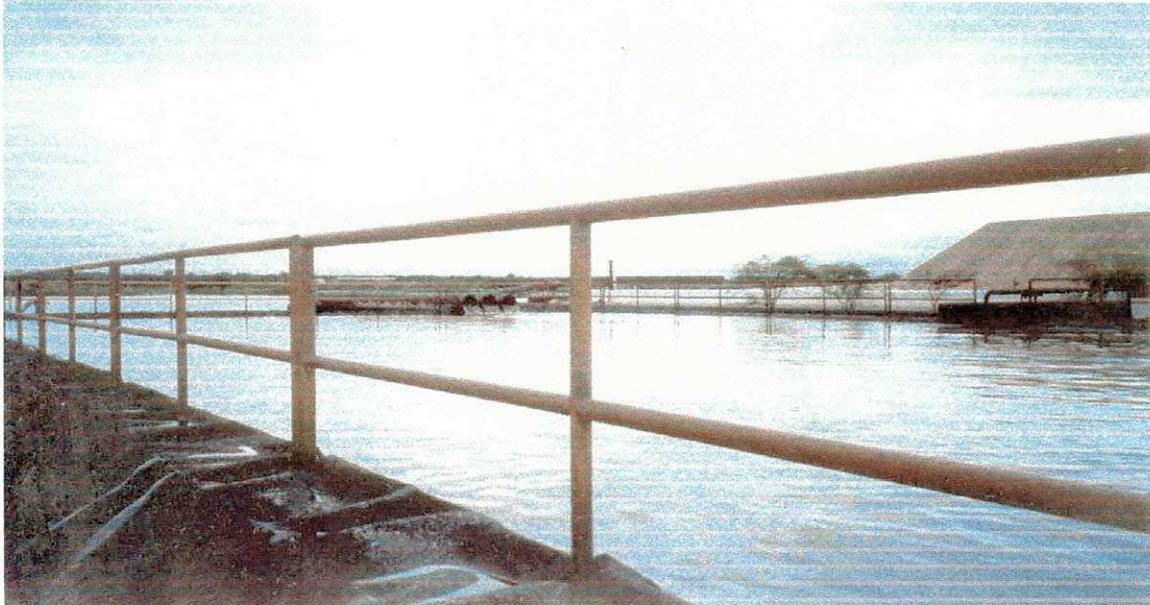


Figura 1.1 – Lagoa para armazenamento de águas oleosas

O enfoque desse trabalho está voltado para a aplicação de uma técnica eletroquímica que visa a remoção de contaminantes orgânicos, no caso o óleo, que se encontram emulsificados com a água proveniente do processo de produção, tratamento e refino do petróleo. O tratamento de água e de efluentes apresenta problemas particulares, onde os métodos eletroquímicos são adequados para solucioná-los.

Uma característica geral dessa técnica é que, sempre que possível, o tamanho do reator eletroquímico pode ser compacto e, incorporado próximo da fonte poluída.

Uma célula operando com os processos de eletroflotação e eletrofloculação é capaz de separar vários tipos de substâncias orgânicas e metais pesados, além do óleo. O grau de separação na maioria de casos é em torno de 99% (Pletcher e Walsh, 1990).

1.1 – Histórico

Segundo Koren e Syversen, 1995, os processos eletrolíticos para separação de óleos em efluentes começaram a ser estudados em 1903. O processo foi usado inicialmente para tratar águas condensadas dos motores a vapor. A célula de eletrólise operava sob uma tensão constante de 150 V e com uma corrente razoavelmente alta. O processo foi desenvolvido por Weintraub e colaboradores. A primeira experiência com eletroflotação foi realizada em 1911, tratando esgotos domésticos nos EUA. O método não era muito usado porque, geralmente, tendia a formar espumas, e após um tempo de eletrólise, a eficiência diminuía, exigindo também manutenção constante devido às trocas dos ânodos de ferro.

O processo de flotação é extensamente usado em indústrias de mineração. Em 1904, propôs-se pela primeira vez o uso da eletrólise para a formação de bolhas de gás com a finalidade de se flotar partículas minerais. O processo foi usado em várias minas em Broken Hill, Austrália. Entretanto, a operação não teve tanto sucesso, porque o consumo energético era alto e a tecnologia não era bastante desenvolvida para indicar meios de otimizar o processo.

Em 1946, foi registrada a primeira patente com o uso da eletroflotação voltada para a concentração minérios. Várias células de eletroflotação em escala de laboratório foram projetadas, com melhor taxa de remoção comparada a outras técnicas de flotação, contudo não foi relatado o uso desse método pela indústria. Outros experimentos com células eletrolíticas foram relatados, mas parece que a eletroflotação de minerais estava ainda em estágio experimental.

Koren e Syversen (1995), confirmam através de patentes a comprovação da descrição do projeto de uma célula de eletroflotação que foi usada na separação de emulsões óleo – água no início da década de 90. Nesse trabalho o grau de separação foi de 99%, o consumo energético de 0,48 kWh/m³ e o tempo de residência entre 10 – 20 minutos.

1.2 – Eletroflotação

Um problema decorrente do tratamento de efluentes é a separação de suspensões sólidas e de emulsões ou de partículas coloidais de petróleo ou outros compostos orgânicos na água. Tal separação é essencial para reduzir a DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) do efluente a um nível aceitável antes que a água seja descarregada. Tais efluentes originam-se da indústria de petróleo, das oficinas de engenharia, dos processos de impressão e de pintura, da indústria de processamento de alimentos, de papel e da manufatura de fibras (tecidos) e do vidro.

O método tradicional para a solução destes problemas permite que o efluente fique armazenado em tanques (ver Figura 1.2) até que a separação em duas fases ocorra. Tais métodos podem ser caros quando grandes volumes de líquido têm que ser armazenados por longos períodos.



Figura 1.2 – Tanque para armazenamento de emulsões óleo – água (Fonte: Pólo Industrial de Guamaré (RN) - PETROBRAS®)

Segundo Pletcher e Walsh, 1990, tornou-se comum: (1) adicionar agentes floculantes, geralmente íons inorgânicos altamente carregados (Al^{3+} , Fe^{3+}), à mistura; ou (2) usar a flotação de ar dissolvido (FAD). Um agente floculante, entretanto, representa um custo adicional e pode constituir um perigo ambiental, de modo que sua adição requer um procedimento adequado de dosagem, que deve ser monitorada continuamente.

No método (2), as pequenas bolhas de ar levantam-se através do efluente e flutam a matéria suspensa até a superfície por onde pode ser removida por um raspador ou uma pá no topo da coluna. Este método requer uma fonte de ar comprimido e um arspergente (difusor) bem desenhado para fornecer bolhas bem uniformes e pequenas através de todo o tanque. As técnicas eletroquímicas desenvolvidas a partir dos métodos (1) e (2) são, respectivamente, eletrocoagulação e eletroflotação.

Na eletroflotação, os gases são gerados eletroliticamente. Se houver o uso de ânodos sacrificiais ou um agente floculante, ocorrerá simultaneamente também o processo de eletrocoagulação, cuja célula está representada esquematicamente na Fig. 1.3

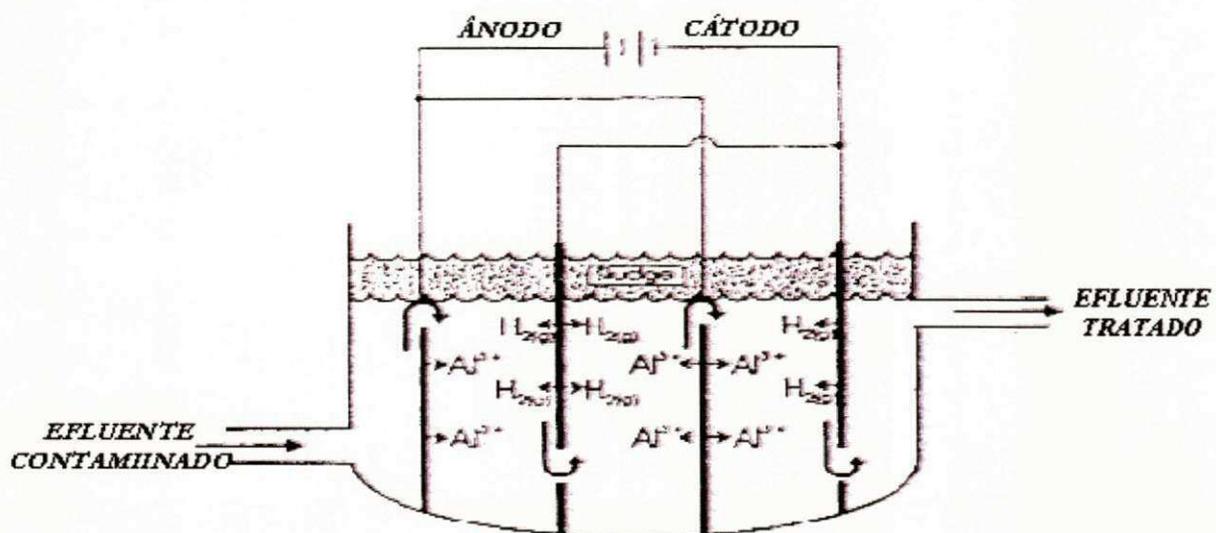


Figura 1.3 - Diagrama esquemático de um processo de eletrocoagulação usando ânodos sacrificiais de Al.

Na célula representada anteriormente (Figura 1.3), o efluente contaminado sofre uma eletrólise e ocorre a geração dos gases oxigênio (reação anódica) e hidrogênio (reação catódica) provenientes da decomposição da água. Outra reação que ocorre simultaneamente é a dissolução dos eletrodos de alumínio (ânodos sacrificiais) que provocaram a formação de flocos de $Al(OH)_3$ que ajudarão na remoção das gotas de óleo. As bolhas gasosas originadas no processo carregam as partículas oleosas para o topo da célula formando uma espuma que pode ser removida facilmente por raspagem.

Na célula apresentada, se utiliza um par de eletrodos de metal-expandido colocados de forma vertical, espaçados entre (0,2 - 2cm). A água que contém o óleo emulsificado flui lentamente (a convecção deve ser minimizada) pela célula, e as bolhas do gás que se levantam através da água capturam a matéria orgânica e levantam-na até a superfície. A espuma resultante, uma forma muito mais concentrada do orgânico, é retirada para a eliminação, e a água purificada sai pela base da célula.

Considera-se geralmente que o mecanismo na flotação de ar dissolvido, é puramente mecânico; enquanto as bolhas do gás se levantam, capturam as partículas orgânicas e carregam-nas para cima. Enquanto que na eletroflotação também é possível que haja uma contribuição eletrostática. Se as bolhas do gás que saem dos eletrodos carregarem cargas pequenas, estas podem neutralizar as cargas elétricas conhecidas que existem nas partículas coloidais e, fazem com que coalesçam.

Em quase todas as aplicações da eletroflotação, a reação da célula é a eletrólise simples da água, de modo que os gases gerados são oxigênio e hidrogênio (Pletcher e Walsh, 1990).

Segundo Pletcher e Walsh, 1990, o tamanho da bolha do gás é importante para a determinação da eficiência de separação do processo e, este é uma função da densidade de corrente, bem como das propriedades do efluente e da superfície do eletrodo. Além disso, a dificuldade principal no tratamento de alguns efluentes com alta salinidade é a incrustação ("scaling") na superfície do cátodo e conseqüentemente um aumento no tamanho das bolhas. A incrustação aumenta com o aumento do pH na superfície do cátodo conduzindo à precipitação de alguns hidróxidos ou sais insolúveis.

A densidade de corrente empregada nesse tipo de célula é pequena (0,1 - 10 mA cm⁻²), mas uniforme. Usa-se um espaço pequeno entre os eletrodos e a tensão da célula pode variar em torno de 5 - 10 V.

O consumo de energia total é tipicamente da ordem de 0,2 - 0,4 kWh/m³ de água. Esse consumo pode ser reduzido, e (ao mesmo tempo, o problema de incrustação pode ser superado), controlando a concentração de ácido no efluente, este pode ser indesejável por conta do custo e da influência no ambiente após a eliminação.

As células da eletroflotação de escala industrial variam de capacidade situando-se entre 1m³ e 50 m³. O tamanho maior oferece capacidade para tratar até 150m³/h de H₂O. Em um exemplo típico, uma planta poderá reduzir de 1000 a 600mg/L de sólidos totais e de até 30 a 40mg/L do teor de petróleo emulsificado, respectivamente. Os componentes da célula são selecionados principalmente quanto à durabilidade e o baixo custo. A célula é feita geralmente de acrílico ou de PVC dependendo do tamanho; o cátodo de aço, e o ânodo pode ser de titânio platinizado ou dióxido de chumbo sobre titânio.

Não se sabe, até o momento, o quanto que a eletroflotação pode “desafiar” a flotação por ar dissolvido (técnica convencional) em grande-escala, como aplicações na concentração de minério e separação de óleo-água na indústria de petróleo.

Na eletrofloculação ou na eletrocoagulação, o agente floculante é introduzido como um resultado de uma reação do eletrodo e, tais processos permitem um controle cuidadoso da quantidade do reagente introduzido no efluente. Assim, como exemplo, Al³⁺ ou Fe³⁺ podem ser introduzidos usando alumínio (Al) ou ferro (Fe) como ânodo em uma célula de eletroflotação.

O uso de ânodos sacrificiais propicia a formação de hidróxidos (Al ou Fe), e a presença de NaCl e MgCl₂ nos efluentes (atuando como eletrólitos suporte) favorece a produção de cloro ou hipoclorito. Esse tipo de célula tem uma grande eficiência, pois ocorre a combinação dos processos de eletroflotação, eletrocoagulação e ainda a cloração (cloretação).

Neste trabalho foi utilizado como material eletródico ânodos dimensionalmente estáveis (DSA[®]) de composição nominal $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. Nos DSA[®] o óxido de rutênio funciona como componente ativo (catalítico) e o óxido de titânio como agente que fornece estabilidade química e mecânica à mistura (Santos e Zanta, 2001). Na tecnologia eletroquímica, o agente oxidante é o próprio elétron, e isso dispensa a utilização de reagentes químicos tóxicos.

Vale ressaltar que no processo de eletroflotação, a remoção é feita pelo arraste do material suspenso pelas bolhas de gás geradas na eletrólise, onde os fenômenos de superfície (cargas superficiais das partículas suspensas e das bolhas de gás, forças de London, Van der Waals, Tensão Superficial, etc.) têm um papel mais importante que a transferência de massa, razão pela qual os reatores devem ser projetados para facilitar a flotação, já que o processo tem a finalidade de remover a matéria suspensa.

1.2 – Objetivos

1.2.1 – Geral

O objetivo principal do presente trabalho é avaliar o desempenho de um reator eletroquímico que foi utilizado para a eletroflotação de óleos emulsificados em efluentes orgânicos provenientes da indústria de petróleo.

1.2.2 – Específicos

- ❶ Avaliação de materiais eletródicos: ânodo (DSA[®] e Fe) e cátodo (aço inox), que foram utilizados no processo;
- ❷ Avaliação do desempenho do reator eletroquímico, que será feita em termos de conversão, qualidade e quantidade do efluente tratado, etc;
- ❸ Dimensionamento do reator e a viabilidade do seu emprego na indústria, otimizando os seguintes parâmetros:
 - ❖ Efeito da intensidade de corrente aplicada;
 - ❖ Influência da salinidade do efluente;
 - ❖ Tempo de flotação;
 - ❖ Concentração inicial do óleo;
 - ❖ Concentração do agente floculante.

Capítulo 02 – Revisão Bibliográfica:

Muitos processos industriais são fontes potenciais de poluição e requerem tratamento específico para o efluente produzido. A introdução do processo de tratamento de efluentes na planta aumenta os custos, conseqüentemente toda a tentativa de melhorar sua eficiência é valiosa. A forma de aplicação para todos os tipos de indústrias é particularmente importante em se tratando de indústrias de baixo ou médio porte, com valores extremos para rejeitos como tanantes, por exemplos. A coagulação-floculação é seguida pela clarificação que é o processo mais usado para tratar os efluentes neste tipo da indústria. O processo convencional consiste de uma rápida dispersão do coagulante no efluente seguido de uma intensa agitação, comumente definida como *mistura rápida*. Segundo Rossini et al (1999), a coagulação é influenciada pelas características do efluente, temperatura, pH, coagulante, tipo, dosagem, intensidade da mistura rápida e sua duração.

O efluente de emulsões do tipo óleo – água é encontrado na indústria de petróleo durante sua produção, refinamento e ao longo de todo o processo. A presença do óleo na água mesmo em quantidades pequenas é prejudicial ao ambiente; conseqüentemente, há uma grande necessidade de desenvolver métodos eficientes para a remoção do óleo. Descargas de efluentes contendo óleos dispersos é um problema ambiental de grande interesse em várias indústrias, incluindo: água produzida da recuperação de óleo, da descarga de água de navios, dos líquidos originados em gravuras de metal e de efluentes da indústria de alimentos (Cumming, 1999).

A água que é produzida nas plataformas de óleo pode ser separada em duas fases. A fase da água contém gotas dispersas de óleo que são descarregadas no mar em grandes quantidades. O conteúdo de óleo na água produzida é usualmente controlado pelo uso de separador primário que pode ser seguido por tratamento adicional por hidrociclones. A eficiência da separação feita pelos hidrociclones pode ser avaliada pela pressão aplicada, um pouco mais de pressão pode melhorar a remoção. Os hidrociclones utilizados para tratamento de emulsões óleo-água, pode remover gotas de óleo com diâmetro entre 10 – 300µm. As bolhas pequenas são separadas de maneira menos eficiente, por exemplo,

em 10 μ m, a separação conseguida está em uma faixa de 10 – 30%; enquanto em 20 μ m, a separação aumenta para uma variação entre a 50 – 80% (Cumming, 1999). Entretanto, os hidrociclones são indicados para remoção de óleo, onde as bolhas possuam um diâmetro entre 40 – 50 μ m (Cumming, 1999).

Existem diversos processos aplicados para o tratamento, como por exemplo, a flotação. O método da flotação abrange várias técnicas, como ar dissolvido (FAD), ar induzido (FAI) e eletroflotação (EF). A flotação utilizando ar induzido pode tratar relativamente grandes volumes de efluente. Este processo consiste basicamente de quatro etapas: (1) geração de bolhas de ar, (2) contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo, (3) ligação das bolhas de gás e as gotas de óleo, e (4) ascensão do conjunto bolha – óleo.

Para o sucesso do processo de flotação, as gotas de óleo devem se unir às bolhas de gás e deve permanecer em contato até que as bolhas alcancem a superfície da célula de flotação. O processo é complexo porque envolve a hidrodinâmica e a química de superfícies (El – Kayar, et al, 1993; Koren e Syversen, 1995).

Hosny (1996), realizando estudos com a combinação das técnicas eletroflotação – eletrocoagulação com o uso de ânodos sacrificiais de alumínio verificou que a eficiência da remoção de óleo em função da vazão, para altas e baixas correntes, mostrou que o aumento de corrente fornece uma maior geração das bolhas de gás e de uma quantidade mais elevada de alumínio (Al) liberado dentro da célula. Conseqüentemente, a etapa da aderência entre as bolhas do gás e as gotas de óleo, é mais intensa, e mais gotas de óleo são carregadas para o topo pelas bolhas de gás. Hosny mostrou também que há um valor ideal da corrente, onde as bolhas do gás se adsorvem nas partículas. Um aumento da corrente conduz a uma maior possibilidade de coalescência das bolhas em vez da aderência às partículas. A corrente elétrica é a “variável – chave” do controle da performance do processo de eletrofloculação, é desejável que se diminua a tensão (voltagem) da célula, pois é melhor do que diminuir a corrente, e assim minimiza-se o consumo de potência. A separação de emulsões ou partículas coloidais em águas é de grande interesse para muitas indústrias, incluindo as produtoras de petróleo, alimentos, polpas e papéis.

A necessidade de se obter uma eficiente e rápida separação tem motivado essas indústrias em desenvolver alternativas e processos não-tradicionais. A técnica da eletroflotação é uma alternativa altamente versátil e competitiva quando comparada às células que requerem grandes áreas, como a FAD, por exemplo (Hosny, 1996). Em geral, a eletroflotação possui três principais características que a diferencia de outras técnicas de flotação, e evidencia suas vantagens:

- ❶ geração de bolhas de gases extremamente dispersadas, com diâmetro médio em torno de 20 μm . Um aumento na área de superfície de contato entre o óleo e as bolhas do gás. Além do mais, as bolhas de gases formadas são bem uniformes;
- ❷ variando a densidade de corrente é possível controlar o tamanho das bolhas de gás na flotação, aumentando desse modo, a probabilidade da colisão das gotas de óleo;
- ❸ uma seleção de uma superfície eletródica apropriada e das condições da solução, permite se obter um ótimo resultado na separação.

Existem vários trabalhos publicados (Delgadillo e Alegre, 1991; Ibanez et al, 1994; Koren e Syversen, 1995; Rubach e Saur 1997; Chen et al, 2000; Silva et al, 2001; Jiang et al 2002), com bons resultados, que utilizaram ânodos sacrificiais como Fe ou Al acoplados a cátodos de metais platinizados para a separação de emulsões óleo-água e outros poluentes orgânicos.

Estudos precedentes mostraram que a presença de NaCl (eletrólito suporte) diminui o tamanho das bolhas de gás, especialmente gás hidrogênio. Como as bolhas menores são menos flutuantes e as bolhas maiores levantam-se mais lentamente à superfície; elas têm mais chances de se chocarem com as gotas de óleo e, de certa forma, conduzem a uma melhoria no processo de remoção. A condutividade da emulsão afeta extremamente a voltagem da célula e as experiências comprovam que com emulsões que contêm em média 3,5% de NaCl, em peso, há uma diminuição no consumo de energia e também menores valores da tensão da célula. No geral, as gotas de óleo dentro da emulsão possuem uma certa faixa de tamanho e, uma vez que as bolhas maiores são removidas, a eficiência do processo retarda um pouco. Conseqüentemente, na teoria, as gotículas menores necessitam de um tempo maior para serem removidas. Calvin 1997, afirmou que partículas de petróleo

menores que 2,5 μm em tamanho, não podem ser removidas do efluente (emulsão) por eletroflotação, a menos que se tornem maiores (Calvin. 1997).

A condutividade da água é um parâmetro importante levando em consideração o consumo de energia. A alta salinidade significa que é possível o uso de uma corrente muito pequena. Segundo Jiang et al (2002), a energia elétrica específica consumida do sistema de eletrocoagulação é aproximadamente 20 – 80 kWh (Kg Al)⁻¹ para densidades de correntes de 10 – 60 Am⁻² e, independem se são usados eletrodos monopolares ou bipolares. Esses dados são para um sistema com capacidade de tratamento igual a 10⁻² m³ h⁻¹. Segundo Tsai et al (1997), o processo eletrolítico é muito eficiente para a remoção de matéria orgânica solúvel e, pode ser acoplado com a eletrocoagulação, nesse caso, o melhor par de eletrodos para o processo é Fe – Cu, que leva ligeira vantagem no par Al – Cu. A remoção de matéria orgânica é quantificada em termos da remoção da DQO e do COT.

Segundo Silva et al (2001), o processo eletrolítico pode se constituir numa alternativa tecnicamente viável para tratamento de efluentes industriais, mesmo em alguns casos nos quais os tratamentos convencionais não são eficientes, como por exemplo, efluentes com presença de compostos recalcitrantes ou de substâncias tóxicas e/ou inibidoras dos processos biológicos.

Verificou-se ainda, que a remoção de carga orgânica de efluentes de indústrias de laticínios não sofre influência quando são usados eletrodos de aço carbono ou de alumínio. Entretanto, para a remoção de corantes, a eficiência de cada eletrodo é bastante influenciada pela variação de pH, nesse caso, o eletrodo aço carbono atua bem na faixa de pH 7,0; já o de alumínio em pH 5,0. A remoção da carga orgânica é afetada ainda pelos seguintes parâmetros: distância entre os eletrodos, condutividade específica do efluente bruto, pH inicial das amostras e pela diferença de potencial aplicada (tensão da célula) durante o processo (Silva et al., 2001).

Pequenas bolhas gasosas são extensamente usadas em processos de separação industrial e também para fins ambientais. Em vários sistemas, as bolhas são geradas para o uso de tratamento de água potável e efluentes, remediação de contaminantes voláteis em fase aquosa e para a separação de materiais particulados (Burns et al, 1997). Dependendo da aplicação do tratamento, diferentes métodos, como por exemplo, eletroflotação (EF),

flotação com ar dissolvido (FAD) e spray eletrostático de ar (ES), são utilizados para a geração de bolhas. O diâmetro e a distribuição do tamanho das bolhas produzidas por todos os métodos são importantes, pois bolhas menores agem como coletores mais eficientes e otimizam a taxa de transferência de massa.

A flotação convencional (utilizando ar dissolvido) é um processo de separação que, usa pequenas bolhas para remover compostos particulados de baixa densidade, tanto em água para abastecimento como em efluentes industriais.

Nesse método, pequenas bolhas são geradas no fundo da célula e sobem à superfície do líquido, agindo como coletores de partículas finas na solução. A flotação é usada como uma alternativa para a sedimentação para remover materiais de baixa densidade como argilas ou algas. Esse processo já conhecido há algum tempo sofreu algumas variações, e atualmente pode ser conhecido por eletroflotação ou flotação com ar dissolvido.

A eletroflotação é bastante utilizada na indústria mineral para separação de finas partículas em soluções. Nesse método, a água é decomposta em seus constituintes moleculares por uma corrente que é aplicada, sendo assim, tratada a solução. Bolhas de H₂ são formadas no cátodo e bolhas de O₂, no ânodo. Esse método gera bolhas de diâmetro em uma faixa entre 22 - 50µm, dependendo das condições experimentais (Burns et al, 1997). A flotação com ar dissolvido (FAD), pode gerar bolhas com diâmetros variando de 10 - 120µm, mas em média, o diâmetro é de 40µm. Por outro lado, o spray eletrostático de ar (ES), é um método relativamente novo, que pode produzir bolhas de diâmetro em uma escala de 10 a 180µm.

Burns et al, 1997 investigaram a geração de bolhas no processo de eletroflotação, e observou o diâmetro dessas bolhas. A faixa foi de 17,1 a 37,9µm; porém o fato de maior relevância nesse trabalho foi a evidência de que o diâmetro das bolhas geradas não pareceram ser uma função da densidade de corrente ou da força iônica em valores relativamente pequenos de densidade de corrente, como 4 a 21 mA/cm².

Em seus estudos, Burns et al, comparou a área produzida pelo conjunto de bolhas formadas nos processos de eletroflotação (EF), flotação com ar dissolvido (FAD) e spray eletrostático de ar (ES), e obtiveram os seguintes resultados apresentados na Tabela 2.1:

TABELA 2.1 – Comparação da área superficial/tempo/potência produzida para três métodos de geração de bolhas.

Método de produção de bolhas	Área superficial/Tempo/Potência (m ² /min/W)
Eletroflotação (EF)	0,034
Flotação a ar dissolvido (FAD)*	0,054
Spray eletrostático (ES)	0,022

(Fonte: Burns et al, 1997).

* O sistema FAD é em escala piloto, enquanto os outros dois métodos são em escala de bancada.

A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que o sistema DAF consegue produzir uma maior área de bolhas em comparação com os outros métodos, porém, a escala piloto requer uma maior atenção quanto ao seu monitoramento, pois como ocupa um maior volume, com certeza, problemas comuns de operação são mais frequentes. Em contrapartida, a eletroflotação leva uma considerável vantagem em comparação com o método de spray eletrostático na área produzida pelas bolhas em uma mesma escala, e pode-se dizer que em comparação com o DAF, pode ser um método viável para a geração de bolhas, pois o sistema em escala de bancada ocupa menos espaço, e se torna relativamente mais fácil o seu monitoramento.

Com relação à área produzida pelas bolhas no método com spray eletrostático, os experimentos não mostram tendências claramente identificáveis, talvez porque os parâmetros do sistema ainda não estavam otimizados. Essa é uma possível explicação para os resultados apresentados por esse novo método, que a princípio, deveria ser mais eficiente do que a eletroflotação, pois esta última pode ter a produção de bolhas afetada pelas condições da eletrólise (Burns et al, 1997).

A Tabela 2.2 mostra diversos processos, inclusive vários processos de flotação, que objetivam a geração de bolhas:

Tabela 2.2 – Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas.

<i>Processo</i>	Sistema de geração de bolhas
Eletroflotação	Eletrólise de soluções aquosas diluídas. Bolhas de H ₂ e O ₂ de 0,01 – 0,04 mm de diâmetro.
Flotação por ar disperso (induzido)	Bolhas geradas mecanicamente por meio de um rotor. Forma-se bolhas de 0,5 – 1 mm de diâmetro.
Flotação por ar dissolvido (DAF)	Bolhas formadas por agitação de água saturada em ar (gás) e despressurização através de constrições. Forma-se bolhas de 0,01 – 0,1 mm de diâmetro.
Flotação “Nozzle” (constrição de fluxo)	Sucção de ar através de um constritor de fluxo tipo Venturi. Bolhas com diâmetro de 0,4 – 0,8 mm.
Flotação em coluna	Aeração da suspensão através de meios porosos e sem tensoativos. Bolhas com diâmetro de 0,2 – 1 mm.
Ciclone de Miller ou ciclone aerado, ASH	Aeração da suspensão através de uma parede externa, com e sem tensoativos. Bolhas com diâmetro de 0,1 – 0,8 mm
Flotação centrífuga	Célula cilíndrica ou cônica aerada externamente através de injeção de ar ou por sucção. Bolhas com diâmetro de 0,1 – 1 mm.
Flotação a jato	Aeração de ar um tubo descendente “downcorner” por sucção através de um sistema constritor de fluxo. Diâmetros de bolhas de 0,1 – 0,8 mm.

(Adaptado de Luz, A. D. “Tratamento de Minérios”, 1995).

2.1 – O Processo de Coagulação

2.1.1 – Efeito do pH na coagulação primária

A coagulação e precipitação química são fenômenos que dependem muito do pH. O pH influencia as espécies poliméricas do metal que são formadas quando o coagulante é dissolvido em água. Stephenson e Duff (1996), expressam ordenadamente a influência do pH na coagulação química como um equilíbrio de duas forças competitivas: (1) entre H^+ e o produto da hidrólise do metal para ligantes orgânicos, e (2) entre íons hidróxila e ânions orgânicos para produto da hidrólise do metal. Em geral, a reação de hidrólise de metais trivalentes é a seguinte (Stephenson e Duff, 1996):



Se o pH for muito baixo, os prótons competem com os produtos da hidrólise do metal para ligantes orgânicos e a remoção ocorrerá de forma não-efetiva porque alguns ácidos orgânicos não precipitaram. Em um pH maior, o íon OH^- compete com os compostos orgânicos no sítios de adsorção do metal e a precipitação de hidróxidos do metal ocorre pela co-precipitação. Sob circunstâncias alcalinas, as espécies da coagulação tornam-se carregadas menos positivamente, diminuindo assim sua atração aos compostos orgânicos aniônicos (Stephenson e Duff, 1996). Conseqüentemente, a taxa de crescimento dos agregados ou de precipitados sólidos é pequena em pH elevado, conduzindo a uma insignificante coagulação. Além do pH, encontrou-se que a dosagem do coagulante e a concentração dos composto orgânico são as determinantes chaves nos mecanismos e na eficiência da remoção dos poluentes.

2.1.2 – Coagulantes de Ferro

Sais de ferro são produzidos usando ácido sulfúrico ou clorídrico em rejeitos de materiais a base de ferro. Quantidades significantes de cloreto férrico, sulfato ferroso, cloreto ferroso e sulfato férrico na forma de soluções são avaliados em baixo custo, desde que tais soluções apresentam freqüentemente um problema da eliminação nas operações de revestimento de aço. A forma do ferro disponível depende do uso do ácido sulfúrico ou ácido clorídrico na operação de revestimento. Sulfato ferroso é o mais barato dos produtos químicos que são usados normalmente para a precipitação. Entretanto a precipitação do Fe^{3+} é necessária para precipitar os compostos orgânicos (Stephenson e Duff, 1996). Íons férrico e ferroso funcionam da mesma maneira em uma planta de tratamento, pois soluções orgânicas alcalinas promovem uma rápida oxidação dos íons ferrosos aos hidróxidos férricos.

Comparado com $Al_2(SO_4)_3$, o cloreto férrico, $FeCl_3$ coagula eficazmente em uma maior escala de pH, origina flocos mais fortes, mais pesados, é menos sensível do que o alumínio aos problemas com a qualidade do filtrado em casos de haver uma superdosagem, e, naturalmente, não contribui na formação de resíduos no efluente como o alumínio. Entretanto, o cloreto férrico líquido é uma solução ácida, corrosiva, marrom-escura, que causa manchas e necessita de materiais para construção de células especiais.

2.1.3 – Coagulantes de Alumínio

Juntamente com sais de ferro, os coagulantes a base de alumínio, na maior parte como alumínio na forma $[Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O]$, são extensamente usados no tratamento de efluentes. Além do sulfato de alumínio, diversos coagulantes de alumínio podem ser considerados para remover contaminantes: cloreto de alumínio ($AlCl_3$), nitrato de alumínio $Al(NO_3)_3$ e cloreto de polialumínio. Quando os sais de alumínio são adicionados à água, as espécies de alumínio que se formam são dependentes alguns parâmetros químicos e físicos.

Quando se executa um trabalho que requeira maior aprofundamento, é necessário determinar categoricamente a natureza exata da espécie hidrolisada, subentende-se, geralmente, que o íon livre do metal, Al^{3+} , primeiro se hidrata e, então reage formando espécies monoméricas e poliméricas, e precipitados sólidos $[Al(OH)_3]$. O comportamento hidrolítico do agente coagulante, ou seja, sua atividade no ambiente aquoso, influencia na remoção de contaminantes, a estabilidade, propriedades da lama, bem como a concentração de alumínio que remanesce no sobrenadante (Stephenson e Duff, 1996).

Sais de alumínio fazem um trabalho eficaz, mas seu uso continuado é questionado devido ao custo químico, ao impacto do alumínio residual nos corpos receptores de águas, e pode haver uma possível ligação entre o alumínio e a doença de Alzheimer. Uma desvantagem de adicionar o alumínio é a concentração elevada dos íons de sulfato que remanescem na solução, impondo dificuldades no tratamento e na saída da célula, pois conduz os sólidos totais dissolvidos a níveis grandes. A vantagem, entretanto, é a facilidade de manipulação, da corrosão e da dificuldade de causar manchas ao se usar sais de alumínio comparado com o uso de sais de ferro.

A reação química do alumínio em água é bastante complexa, porque o alumínio é muito reativo e capaz de formar vários compostos. A figura 2.1 mostra as diferentes frações molares dos compostos de alumínio em função do pH.

Por causa do fenômeno da hidratação, a água pode não conter exatamente os compostos mostrados no diagrama. Por exemplo, Al^{3+} pode aparecer na forma $[Al(H_2O)_6]^{3+}$. No processo de eletrofloculação, teremos complexos de Al carregados positivamente, porque a reação se dá com as bolhas do óleo, que são carregadas negativamente. O pH ideal na entrada, é na faixa de 5 a 6.

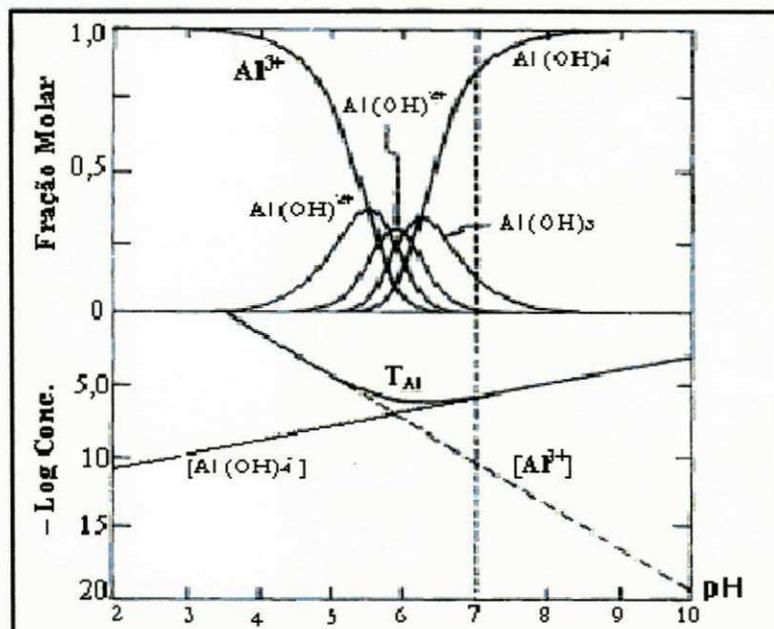


Figura 2.1 – Frações molares dos compostos de alumínio em função do pH da solução (adaptado de Hosny, 1992).

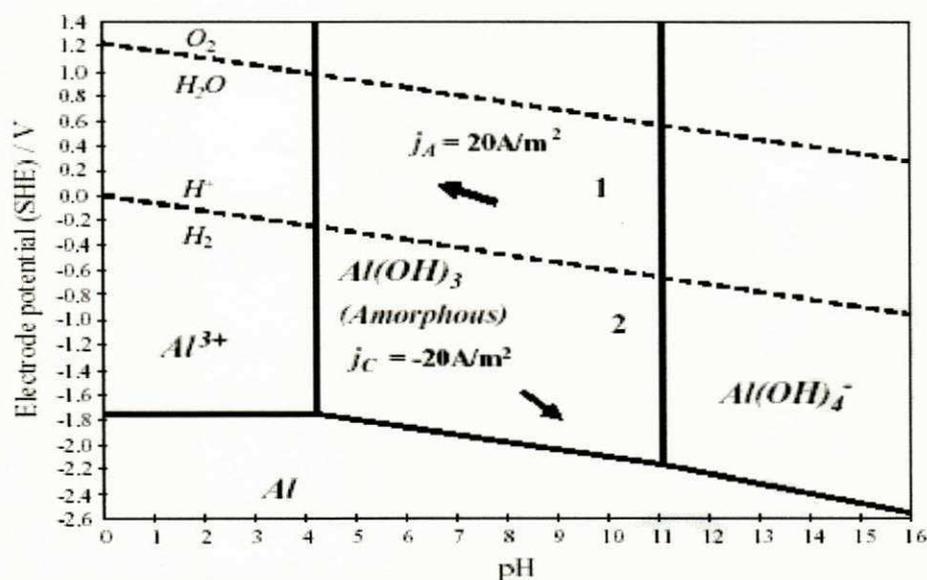


Figura 2.2 -Variações no pH das soluções e dos potenciais anódico e catódico do Al, a uma densidade de corrente de $20 A m^{-2}$ durante 3 horas, para uma concentração de íon alumínio $10^{-4} M$ e $25^\circ C$ (Jiang et al, 2002).

A figura anterior (Figura 2.2), mostra que, tanto no potencial catódico como no anódico, o alumínio pode estar em diversas formas, sendo isso uma função do pH da solução, Jiang et al (2002).

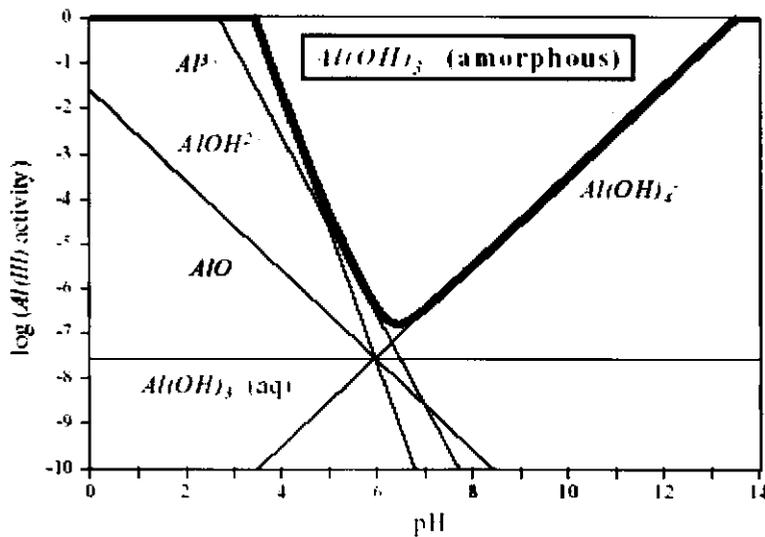


Figura 2.3 - Diagrama pH - atividade para Al^{+3} em equilíbrio com $Al(OH)_3$ (amorfo) (Jiang et al, 2002).

Em geral, a eficiência da separação na eletrofloculação é dependente do tipo e da quantidade de poluentes, do tamanho das bolhas, condutividade e pH da água, dosagem do alumínio, densidade de corrente, lavagem anódica e voltagem aplicada. Os custos de funcionamento se devem principalmente ao consumo de energia e consumo de alumínio (Rubach et al, 1997).

A eficiência da separação no processo de eletrocoagulação, utilizando-se alumínio, $\eta(\%)$ pode ser calculada da seguinte forma:

$$\eta = 100 \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \quad (2.1)$$

onde C_i é a concentração de entrada (mg/L) e C_f é a concentração de saída (mg/L).

O consumo de energia P (kWh/m³) no processo de eletrofloculação é principalmente um resultado da eletrólise na célula eletrolítica, e é calculado assim:

$$P = \frac{U \times I}{Q \times 1000} \quad (2.2)$$

onde U é a voltagem (V_{dc}), I é a corrente (A) e Q é a vazão (m^3/h).

A dosagem de alumínio, m (g/m^3), é calculada pela Lei de Faraday da seguinte maneira:

$$m = \frac{M \times I}{z \times F} \times \frac{3600}{Q} \quad (2.3)$$

onde M é a massa molar do alumínio (26,98 g/mol), z é sua valência ($z_{Al} = 3$), e F é a constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 C \cdot mol$).

A distância entre os eletrodos é um importante fator para a otimização e potência elétrica exigida.

De acordo com a Lei de Faraday, mesmo operando a baixas correntes e pequenas vazões, pode se utilizar a mesma dosagem de alumínio se for com grandes vazões e altas correntes.

Quando o valor da corrente é mantido o mesmo, uma diminuição na taxa de fluxo produz uma dose maior de alumínio por m^3 de efluente. Isto é, para cada grupo de amostras com a mesma corrente e voltagem há um aumento da dosagem de alumínio quando a taxa de fluxo diminui. Encontrou-se ainda, que para a mesma dosagem de alumínio, a alta corrente e elevada vazão fornece uma concentração menor de óleo na saída do que em pequena corrente e pequena vazão. Mas provavelmente, a causa disto é porque da mesma maneira da célula e no tanque de flotação, a água perde algum gás. Se o fluxo de volume for elevado, maior quantidade de gás será mantido na água. Isto fornece uma flotação eficaz dos poluentes no tanque de flotação (Rubach et al, 1997).

2.1.4 – O uso de coagulantes a base de polímeros inorgânicos

A coagulação é um processo comum no tratamento de águas para desestabilizar impurezas dissolvidas e colóides e, produzir agregados grandes de flocos que podem ser removidos da água no processo subsequente de clarificação/filtração. Os sais de Fe^{3+} são produtos químicos comuns dos coagulantes do tratamento de água. Geralmente, o coagulante de Fe^{3+} é adicionado diretamente à água a ser tratada na forma de um líquido concentrado, e os íons de Fe^{3+} sofrem hidrólise rapidamente, produzindo uma série de espécies de Fe^{3+} que possuem um papel essencial na coagulação. Entretanto, uma inconveniência principal no uso de sais convencionais de Fe^{3+} é a incapacidade de controlar a natureza das espécies do coagulante que se formam rapidamente durante a diluição e, prevalecem sob as condições da efluente, e na competição com outras reações. Em consequência, o desempenho dos coagulantes convencionais de Fe^{3+} pode diminuir se ocorrer mudanças na temperatura do efluente e na sua natureza, requerendo desse modo possivelmente uma mudança na dosagem do coagulante e no pH para haver coagulação.

Uma maneira possível de melhorar a eficiência da coagulação é pelo uso de coagulantes polimerizados¹.

O sulfato poliférrico (PFS) é um produto químico pré-polimerizado de Fe^{3+} , contendo uma ampla faixa de espécies poliméricas na hidrólise. Pela otimização da técnica de preparação, pode ser produzida a espécie mais favorável para a coagulação, que de outra maneira não pode ser formado pela adição direta de sais convencionais de Fe^{3+} prevalecendo sob as circunstâncias do tratamento (Jiang, 1998). Além disso, a adição de polímeros pré-formados pode retardar a taxa da precipitação do hidróxido e, conseqüentemente permitir que a espécie polimérica carregada seja mantida por mais tempo, desse modo, aumenta a possibilidade de efetuar a neutralização da carga (Jiang, 1998).

¹ Uma molécula é considerada como sendo um polímero quando seu peso molecular é superior a 1000 ou possui pelo menos 100 unidades estruturais (grupos de átomos).

Geralmente, a maior espécie pré-formada, é menos hidrolisada e se adsorve fortemente em superfícies. Polímeros pré-formados são relativamente grandes e carregam uma carga catiônica elevada, sua atividade superficial é maior, e isso melhora a capacidade de neutralização da carga. Isso pode ser alcançado de uma forma mais eficaz utilizando-se uma dosagem menor.

Em vista disto, PFS e outros coagulantes poliméricos inorgânicos pré-formados provavelmente são úteis em condições variáveis, particularmente em vários efluentes e sob as condições do tratamento. Assim, a vantagem da pré-hidrólise ou da pré-polimerização para controlar a química do coagulante com respeito às condições da solução (dosagem, pH, temperatura), pode originar uma expansão da região da coagulação.

Jiang, 1998 confirmou em seus estudos o suposto desenvolvimento relativamente menor no tamanho dos flocos durante a floculação para PFS em comparação com o FS. Desde que somente os ligantes do hidróxido estão disponíveis ao complexo com o Fe (III) sob as condições dos experimentos, um menor desenvolvimento no tamanho de PFS sugere uma menor taxa na formação de precipitados de hidróxidos, e possivelmente uma taxa mais rápida de interações químicas (neutralização da carga e complexação do produto químico). As variações no potencial zeta sob as condições do experimento foram independentes do tempo de floculação, mas são afetadas pelas quantidades de coagulante. A dosagem crescente de coagulante aumentou o potencial zeta. Os colóides de FS possuíam uma carga negativa para as três dosagens investigadas, (4, 8 e 12 mg/L), mas os colóides de PFS mudaram sua carga de negativo para positivo na dosagem de 8 mgFe/L.

A suposição de que os precipitados formados por PFS durante a coagulação eram quimicamente diferentes daqueles de FS, foi confirmado nestes experimentos. O hidróxido férrico acredita-se ser predominante na fase sólida, formado pelos precipitados de FS, e os polímeros de elevado peso molecular são predominantes nos precipitados de PFS.

Os resultados detalhados neste estudo sugerem, fortemente, que dosando a quantidade de efluente, o comportamento da hidrólise de PFS é significativamente diferente daquele do FS. Este comportamento é atribuído às espécies poliméricas pré-formadas da espécie do PFS e, pode esclarecer o desempenho superior da coagulação do PFS (comparado ao FS) (Jiang, 1998).

Experimentos realizados na remoção de óleo em emulsões óleo – água mostraram que a adição de polieletrólito para aumentar a taxa de remoção pode ser explicada por diferentes mecanismos: floculação das gotas de óleo, redução da repulsão eletrostática entre a bolha de ar e a gota de óleo, aumentando assim a hidrofobicidade.

Existe uma evidência que, a espessura da dupla camada elétrica depende muito da força iônica, e o aumento da força iônica reduz a espessura da dupla camada elétrica, reduzindo a estabilidade dos polieletrólitos, conduzindo uma flotação eficiente. Por outro lado, observou-se que enquanto a força iônica aumenta, a repulsão entre as partículas do polieletrólito diminui. Foi observado ainda, que a dessorção de polieletrólitos altamente carregados em superfícies de cargas opostas, é muito lenta em soluções de baixa força iônica. A fim de testar estas observações, a concentração do eletrólito suporte (NaCl) foi aumentada de 10^{-3} a 10^{-2} M para reduzir a espessura da dupla camada elétrica, de modo que as forças atrativas predominantes permitam então a aglomeração das gotas do óleo.

A interação da carga e a atração hidrofóbica são importantes nos sistemas de flotação, particularmente porque a bolha de ar é conhecida como um dos materiais mais hidrofóbicos. Além disso, a interação hidrofóbica é principalmente uma força de longo alcance comparada com a atração da força de Van der Waals. Os polímeros hidrofílicos podem “mergulhar” nas gotas de óleo e podem causar a destruição da atração hidrofóbica entre as gotas do óleo e as bolhas de ar. A sinergia entre a interação da carga e a atração hidrofóbica parece ser crucial. Apenas a reversão da carga não significa que as gotas do óleo flocularam, porque a adsorção do polímero poderia alterar as propriedades interfaciais da emulsão óleo-água, que impedirão a coalescência da gota de óleo (Al – Shamrani et al, 2002).

2.1.5 – Dosagem ótima de coagulante

A dosagem ótima de coagulante depende, antes de tudo, da natureza do efluente, do pH, do próprio coagulante, e também nos critérios escolhidos para julgar o que constitui uma melhor dosagem. A fim de comparar coagulantes diferentes, e efluentes diferentes em uma base comum, a dosagem de coagulante pode ser expressa em termos de g coagulante/g CARBONO_{TOTAL} removido (Jiang, 1998).

2.2 – Remoção de Tingimentos (Descolorização)

A efetividade da fixação do tingimento na indústria têxtil às vezes pode ser tão baixo quanto 60%; isto deixa quantidades consideráveis de tintas no esgoto. Também são contidas tintas em grandes quantidades de materiais impressos e rejeitos de tingimentos junto com quantidades significantes de sólidos suspensos que dispersam os agentes niveladores, solubilizando esses agentes, e traços de metais. Algumas destas combinações podem ser tóxicas, cancerígenas, mutagênicas, ou teratogênicas em vários organismos vivos. Os métodos habituais de descolorização incluem tratamento biológico, físico, e químico. Devido aos variáveis conteúdos de esgotos, tais métodos encontram dificuldades sérias para satisfazer as exigências de descargas ambientais.

Em virtude das exigências da aplicação, as tinturas são inerentemente estáveis a fotodegradação como também ao ataque microbiano. A oxidação química através de cloro, hipoclorito, e ozônio estão entre os métodos de descolorização mais efetivos; porém, eles são, geralmente, bastante caros. A eletroquímica combina a eletrocoagulação e a eletroflotação que parece ser promissora.

Alumínio e ferro são usados como ânodo para a eletrogeração de flocos de hidróxido que adsorvem e removem o disperso, tinturas de metais-complexos, e ácidos e outros contaminantes (como íons de metal ou combinações) do esgoto.

O processo alumínio-básico parece remover tinturas por este mecanismo de adsorção (por exemplo, antraquinonas dispersas, azo, e quinolinas de tinturas digitadas) sem alterar quimicamente a estrutura deles/delas, considerando que os ânodos de ferro produzem adicionalmente outros subprodutos de degradação, possivelmente devido à ação de redução dos íons Fe^{2+} . Igualmente, o processo com ferro, parece ser mais efetivo para tinturas reativas, considerando que o processo de alumínio é superior para tinturas dispersas. A adição de agentes oxidantes favorece a formação de hidróxido de ferro (III) que é mais efetivo que hidróxido de ferro (II) para remoção de cor. Não obstante, a alta descolorização é alcançada em todos estes casos como também um abaixamento considerável da toxicidade, embora as condições que permanecem servem para a remoção simultânea de todos os elementos aditivos da tintura.

Além dos mecanismos de remoção de contaminante com hidróxidos de metais de eletrogeração discutidos anteriormente, a modificação química pode acontecer aqui por transporte ou transferência de elétron indireta para os eletrodos. Por exemplo, $C=C$ e enlaces de $N \equiv N$ são suscetíveis à hidrogenação catalítica ou redução na presença de H_2 e um catalisador. De fato, uma redução e oxidação combinada de coagulação-eletroflotação-eletrolítica usando eletrodos de grafite inerte permite uma remoção DQO de até 90%. As vantagens incluem nenhum consumo do eletrodo, nenhuma adição de substâncias químicas na solução, do que doses menores de agentes coagulantes precisaram, e quantidades menores de lama produziram. A natureza dos produtos da oxidação-redução como também os possíveis efeitos deles/delas na saúde humana e animal, permanecem estabelecidos (Do, J. S. et al, 1994).

A descolorização de efluentes com tintas dispersas por meio de eletrocoagulação é afetada pela natureza do ânodo de sacrifício, pH inicial, agitação, e concentração da tinta. Os resultados em estudos mostraram que as tinturas foram removidas efetivamente a pH inicial entre 3-9 e, uma maior taxa de mistura, aumenta o tempo de descolorização. Os resultados também indicam que a fração residual de corantes é reduzida até abaixo de 10,0% quando ferro ou alumínio for usado como ânodos de sacrifício. Isto mostra que esses ânodos de sacrifício são satisfatórios para a eletrocoagulação (tintura dispersa) (Do, J. S. et al, 1994).

2.3 – Outros Usos

Além dos usos há pouco discutidos, incluem oportunidades para o uso das técnicas de eletroflotação-eletrocoagulação-eletrofloculação:

- Remoção de Fósforo: Eutrofização de rios e lagos é conhecida por ser promovida através do alto conteúdo de fósforo na água. Pode ser removido fosfato de soluções aquosas por dissolução anódica de Fe ou Al que se forma solúveis fosfatos de alumínio ($AlPO_4$) ou fosfato de ferro ($FePO_4$), com adsorção simultânea de fosfato nos hidróxidos insolúveis correspondente, como já discutido. A remoção de fósforo alcançou valores maiores que 90%. Fosfato e nitrogênio orgânico foram removidos simultaneamente por este método. Além disso, isto pode ser combinado com geração de cloro em sistema de purificação-desinfecção (Bunker et al., 1995, Pouet e Grasmick, 1995).
- Manufatura de filtros de deposição eletroliticamente produzindo hidróxidos de metais em materiais particulados como serragem: O hidróxido gelatinoso produzido por eles tem tendência de diminuir a permeabilização, a filtração, e passagem líquida. Porém, quando depositados antes, eles podem ser usados para uma variedade de aplicações, inclusive a remoção de fenol, tinturas, e pigmentos, metais dissolvidos, café, amônia, lama de carbonato, e outro material coloidal. Além dos hidróxidos de Fe e Al discutidos, os hidróxidos de Mg, Ba, Sr, Ni, Cu, Cd, e Mn foram usados para esta aplicação.
- Tratamento de esgotos que contêm comidas e proteínas, detergentes sintéticos, e fluoreto.

2.3.1 — *Eletrogeração Pulsada*

O efeito principal do pulso observado durante eletrólise, é a ocorrência de um número maior de bolhas de pequeno tamanho (10 - 15 μ m). A exigência da densidade de corrente é alta para a nucleação, e o crescimento depende da difusão de gás dissolvido longe do eletrodo. Assim um tempo de indução é observado para a nucleação da bolha. O tempo de indução é o tempo exigido para atingir a supersaturação necessária do eletrólito com respeito ao gás dissolvido à superfície de eletrodo. Assim as bolhas, uma vez nucleadas, requerem uma densidade de corrente relativamente alta por crescimento contínuo. Estudos com eletrodo de platina mostraram que a separação de bolhas grandes é facilitada pela interrupção da corrente bem como também por uma redução no potencial. A eletrólise pulsada prevê ampla oportunidade para as bolhas desalojarem desde que a corrente é interrompida depois de cada ciclo.

Um efeito importante é o do surfatante na modificação do ângulo de contato da bolha-eletrodo e, mostrou ter um pequeno efeito no caso de bolhas de hidrogênio. A interpretação dos mecanismos é sugerida para a nucleação e crescimento de bolhas durante a eletrólise pulsada.

1. A eletrólise pulsada pode ser usada para regular tamanho de bolhas independente da densidade de corrente comum e outros parâmetros.
2. Durante a eletrólise de água, o aumento na corrente resulta em bolhas de tamanho ideal, que são bem aplicadas em processos como a eletroflotação (Khosla, N. K. et al, 1991).

Capítulo 03 – Fundamentos Teóricos

Segundo El – Kayar et al, 1993, a *eletroflotação* envolve a produção eletrolítica de gases (por exemplo, O₂, H₂) que pode ser usado para reter contaminantes (por exemplo, graxas e óleos) nas bolhas de gás que os leva até o topo da solução onde eles podem ser selecionados mais facilmente e podem ser removidos. A *eletrocoagulação* se refere à produção eletroquímica de agentes de desestabilização que provocam neutralização da carga do substrato para remoção do contaminante. A *eletrofloculação* é a produção eletroquímica de agentes que promovem a ruptura da partícula ou sua coalescência.

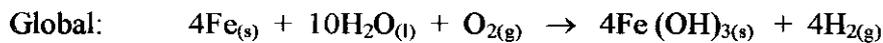
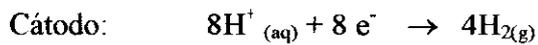
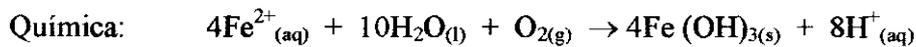
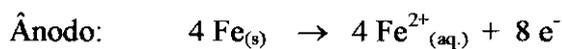
Segundo Khosla, 1991, é observado um aumento do tamanho das bolhas em cátodos com pequenos sobrepotenciais para a evolução de hidrogênio (por exemplo, Pd, W, Ni), quando comparados com os materiais de altos sobrepotenciais (por exemplo, Cu, Sn, Pb). A *eletrogeração* pulsada de bolhas na eletroflotação gera bolhas com ótimo tamanho que são independentes das condições da solução. Segundo Mraz, e Krysa, 1994, a grande durabilidade dos ânodos dimensionalmente estáveis contendo IrO₂/Ta₂O₅ (estimada num tempo de vida de 5 anos) pode ser constituída para a produção de O₂ e para a eletroflotação de esgotos.

Se o gás hidrogênio é produzido no cátodo e Fe ou Al são utilizados como ânodo, os íons Feⁿ⁺ ou Al³⁺ resultantes da oxidação anódica podem reagir com os íons OH⁻ produzindo no cátodo hidróxidos insolúveis, adsorvendo poluentes fora da solução (por exemplo, íons metálicos tóxicos como Cr (VI), ou Hg) e, contribuirão para o processo de coagulação. Como hidróxido de Fe (III) precipita mais facilmente que hidróxido de Fe(II), podem ser injetados ar ou oxigênio na solução para oxidar Fe (II) a Fe (III), e ajuda no processo de flotação. A remoção simultânea do óleo e metais pesados por uma precipitação química combinada (hidróxidos, sulfetos) com processo de flotação a ar é, de certo modo, uma vantagem da técnica eletroquímica. Os processos de eletrocoagulação – eletroflotação podem ser combinados, por exemplo, com microfiltração, para melhorar a qualidade da água de irrigação; neste caso podem ser alcançadas remoções de 99% da turbidez, 77% DQO, e 98% de sólidos suspensos (Rubach e Saur, 1997).

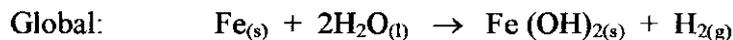
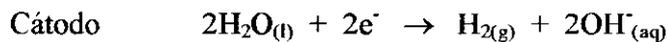
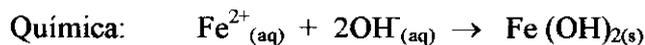
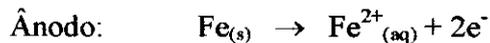
Uma outra combinação com sucesso envolve a adição de agentes químicos coagulantes, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e aplicação de voltagem de corrente direta; o decréscimo do potencial zeta reforça a predominância das Forças de Van der Waals, a remoção de óleo até 96% pode ser alcançada.

No caso de ânodos de ferro ou de aço, dois mecanismos para a produção de hidróxidos metálicos podem ser propostos:

No mecanismo 1,



No mecanismo 2,



Os hidróxidos insolúveis de Fe (II) ou Fe (III) uma vez produzidos removem o poluente muito pobre por processos caracterizados no momento.

A eletrocoagulação oferece várias vantagens, inclusive:

- (1) Os menores colóides carregados podem ser tratados, desde que eles possam mover-se mais facilmente do que os de tamanho maiores dentro de um campo elétrico; (isto facilita a coagulação). Além disso, tal movimento evita a necessidade da agitação mecânica que (se descontrolado) pode destruir os precipitados assim que eles sejam formados.
- (2) A quantidade de substâncias químicas exigidas é muito menor (na ordem de 1/10). Por exemplo, em processos convencionais de neutralização, a dureza da água é aumentada (El – Kayar et al, 1993).

- (3) Como mencionado previamente, uma menor quantidade de lama é produzida, devido ao alto conteúdo de sólidos secos. Por exemplo, a adição convencional de cloreto férrico em meio básico, produz até 30 litros de lama para todo o volume de óleo removido. Além disso, a lama produzida pelo tratamento eletroquímico é mais hidrofóbica, o que conduz a resíduos mais compactos; isto também conduz a tempos de decantação menores.
- (4) Nenhuma mistura de substâncias químicas é requerida.
- (5) A durabilidade dos eletrodos traduz os “baixos tempos” por manutenção ou substituição.
- (6) A remoção de material orgânico (inclusive orgânicos não-biodegradáveis) é mais efetiva; isto facilita o tratamento biológico subsequente.
- (7) O agregado pode ser dosado como também podem ser calculados os sobrepotenciais exigidos facilmente, e podem ser controlados.
- (8) Estes processos são satisfatórios para pequenas plantas de tratamento de água.
- (9) Um aumento do pH normalmente é observado e ajuda na remoção de íons de metais pesados pela precipitação deles como hidróxidos ou por adsorção em outros flocos ou precipitados (por exemplo, em esgotos ácidos).
- (10) Frequentemente, o controle do pH não é necessário, a menos que este parâmetro adquira valores extremos ($\text{pH} < 4$ ou $\text{pH} > 9$); isto facilita o desenho do processo e a operação (por exemplo, na remoção de óleo, destruição de lignina).
- (11) Altas eficiências de corrente (~90%) podem ser alcançadas em sistemas bem projetados.
- (12) São requeridos pequenos tempos de contato. Por exemplo, 8 minutos de tratamento basta para descolorização dos típicos efluentes têxteis.
- (13) Custos operacionais são muito mais baixos quando comparados com a maioria das tecnologias convencionais.

Os desafios principais para estes processos são estes:

- (1) A produção de H_2 no cátodo pode prevenir material precipitado.
- (2) A concentração de alumínio ou íons ferro no efluente será provavelmente aumentada (por exemplo, até 550 mg/L de sólidos dissolvidos que podem ser somados por este processo de remoção de óleo; não obstante, através de comparação, métodos químicos de coagulação somam geralmente entre 2.000 – 3.000 mg /L de sólidos dissolvidos). O controle cuidadoso do pH seria necessário se as quantidades de Al ou Fe estivessem fora dos limites regulares.
- (3) Os hidróxidos insolúveis produzidos podem aglomerar-se entre os eletrodos e podem impedir uma maior produção. As alternativas para resolver este problema incluem o uso de um ânodo móvel e a promoção de alta turbulência com bombeamento, aspersão de gás, ou agitação mecânica. Eletrodos de leito fluidizado foram vantajosamente usados para limpar superfícies de eletrodos por uma ação erosiva moderada.
- (4) Estes processos de corrente direta freqüentemente são acompanhados por passivação do ânodo e deposição de lama nos eletrodos; para prevenir isto, pode se utilizar uma corrente alternada com pulsações inversas controladas (e com a adição do ânodo que ativa íons como cloreto) substancialmente abaixa a polarização anódica exigida e facilita a renovação contínua da superfície do eletrodo por redeposição do metal oxidado; além disso, a evolução de hidrogênio promove uma camada que se rompe entre a lama e o eletrodo e favorece seu desprendimento e separação. Este procedimento tem como vantagem duplicar o tempo requerido para substituição de eletrodo.
- (5) Os custos de investimento são relativamente altos, embora os custos operacionais tendem a ser menor que com outras técnicas.

Outros fatores externos para promover a coagulação – sedimentação e a eletrogeração de flocos incluindo campos magnéticos que é dito que promove a sedimentação sem interferir no processo e a adição de quantias pequenas de promotores de coagulação-floculação (por exemplo, polímeros floculantes, cloreto de alumínio) (El – Kayar et al, 1993).

Em células que utilizam eletrodos estáveis (não-sacrificiais), a remoção acontece exclusivamente pela ação das bolhas de gás geradas na eletrólise da água. A figura 3.1 representa uma célula de eletroflotação utilizada para remover óleo em emulsões do tipo óleo/água.

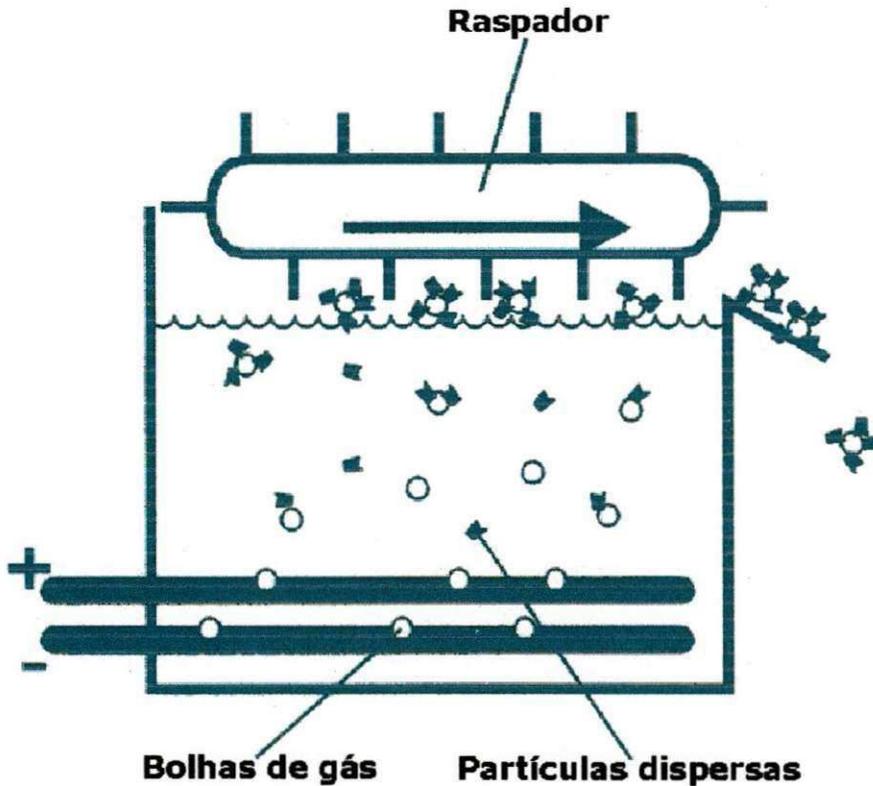


Figura 3.1 – Esquema de uma célula de eletroflotação com eletrodos não-sacrificiais.

Nesse tipo de célula os eletrodos são porosos para que as bolhas de gás formadas abaixo deles possam passar para o seio da solução e capturar as partículas oleosas. Esses eletrodos possuem uma área reacional bem maior quando comparado aos tradicionais eletrodos de placa plana, permitindo assim que a reação ocorra em várias regiões, aumentando a eficiência do processo. As bolhas levam as partículas oleosas ao topo da célula, onde estas podem ser removidas por um raspador mecânico.

3.1 – Separação de emulsões óleo-água.

Derramar voluntária ou involuntariamente diferentes tipos de óleo em águas é um assunto de preocupação ambiental. Óleo (como também hidrocarboneto em geral) pode alterar significativamente as propriedades da água e produto das mudanças ópticas como em cor e opacidade (com a absorção concomitante da luz necessária durante ciclos fotobiológicos), um impacto negativo, mau cheiro, gosto ruim, mudanças em viscosidade, condutividade, ou similares.

Infelizmente, muitas fontes de óleo contaminantes de água, como moinhos, refinarias, plataformas externas, máquinas cortantes, transporte de óleo, distribuição, e instalações de armazenamento, sofrem derramamentos que rendem vários milhões de toneladas que terminam em reservatórios de água e no mar todos os anos; aproximadamente a metade desta quantia contamina a água fresca. Foram achados efluentes industriais contendo até 40.000 mg/L de óleo. Além disso, gasta-se uma média de quase 4 litros (aproximadamente 1 galão) de hidrocarboneto por pessoa a cada dia no mundo (Pal, 1996).

Segundo Pal, 1996, os óleos podem se esparramar e dispersar principalmente nos corpos receptores das seguintes maneiras: (a) como uma fase separada (camada sobrenadante), (b) como floco coloidal (emulsões ou coágulos), (c) como partículas dissolvidas, ou (d) como espécie adsorvida em material particulado suspenso. Uma emulsão A/B consiste em uma fase líquida (A; por exemplo, óleo) dispersado em uma fase contínua (B; por exemplo, água) e, pode ser tão fluida quanto água, ou tão viscoso quanto gordura sólida. Pode ainda ser produzida na ausência ou na presença de substâncias de superfície-ativas ou lamas finamente divididas; no caso anterior pela criação de condições turbulentas, e no posterior pelo uso de moléculas assimétricas (emulsificantes) com segmento hidrófilo e liófilo que, pode abaixar a tensão interfacial do óleo-água drasticamente e assim facilitar a formação de flocos pequenos (no qual o maior rendimento óleo-água requer maior área interfacial) ou então pela adição de lamas finamente divididas (por exemplo, cacau, gengibre).

As forças principais que interagem entre os flocos da emulsão são regidas pelas forças de atração (Van der Waals) e repulsão (eletrostática), em natureza. Partículas coloidais de óleo geralmente têm carga superficial negativa devido a fricção que carrega ou a ionização dos grupos carboxílicos hidrófilos. Estas cargas são principalmente responsáveis pelas forças de repulsão que impedem que as partículas colidam e tenham uma chance de flocular ou afundem. Cátions positivamente carregados quando somados, neutralizam o colóide e permite que a floculação ou a coalescência venha acontecer. Coágulos orgânicos e inorgânicos como poliaminas, H_2SO_4 , $AlCl_3$, ou $Fe_2(SO_4)_3$ são empregados normalmente. Infelizmente, estes processos de adição química requerem quantidades relativamente grandes de substâncias químicas como também longos períodos para a manipulação delas, para que produzam volumes consideravelmente grandes de lama, e isso impossibilita a coagulação dos colóides menores. Um efeito adicional produzido pelos íons Fe^{3+} é a destruição oxidativa do agente emulsificante.

A adição de íons metálicos (polivalentes), com altas densidades de carga, também podem ser efetuadas pela eletrodissolução controlada do ânodo de metais sacrificiais (“solúveis”) como Fe, Al. O gás H_2 evolui e leva para o topo os flocos ou precipita, isso requer uma grande área de superfície para a adsorção de partículas de óleo e outras impurezas que podem ser contidas na solução aquosa. O aumento concomitante do pH facilita a floculação ou a precipitação de hidróxidos de íons metálicos como lama. Podem ser removidos então mecanicamente a camada oleosa e a lama sólida produzida neste processo de eletrocoagulação-eletroflotação. As eficiências de remoção de óleo de até 96 – 99% podem ser alcançadas. A eletroflotação de esgoto, com oxigênio, que contém peptídeos dispersados permite diminuições de óleos deste conteúdo de aproximadamente 99,5%.

Campos elétricos também foram usados para a desidratação de dispersões de água-em-óleo (*desidratação elétrica*). A polarização e alinhamento dos flocos de água resultam na coalescência deles. A redução do conteúdo de água pode ocorrer num fator de 200 (Rubach e Saur, 1997). A figura 3.2 mostra um simples sistema de laboratório utilizado para remover óleo em emulsões do tipo óleo/água.

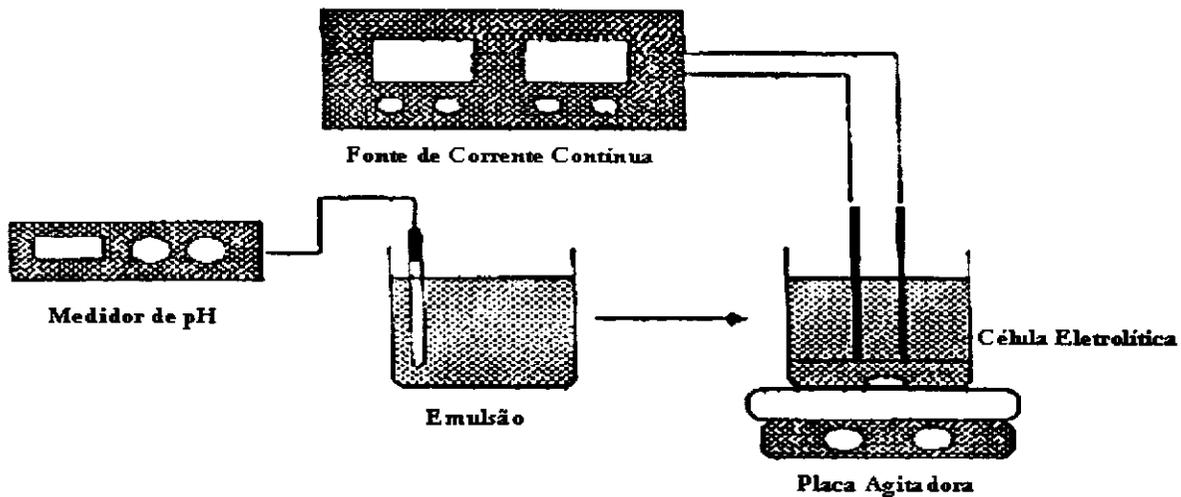


Figura 3.2 – Esquema de laboratório de um processo eletrolítico para remoção de óleos em emulsões (Fonte: Silva et al, 2001).

Esse sistema de laboratório consiste de um potenciômetro para controlar o pH da emulsão, uma fonte de corrente contínua (potenciostato) e uma placa com agitador magnético que fornece uma turbulência ao processo, favorecendo assim a transferência de massa. A célula é de pequena capacidade (cerca de 1L). É composta por dois eletrodos que estão dispostos de forma vertical. O esquema apresentado é adequado apenas para testes simples, pois em um processo que se requer uma maior eficiência é necessário controlar outros parâmetros, como a temperatura e a vazão fornecida à célula.

3.2 – O petróleo

O petróleo bruto é uma mistura de um número enorme de diferentes hidrocarbonetos, a maior parte saturados, que podem ser agrupados por um lado em três famílias:

- ❶ parafinas e isoparafinas (alcanos acíclicos: C_nH_{2n+2});
- ❷ naftalenos (alcanos cíclicos: C_nH_{2n} , para mononaftalenos; C_nH_{2n-2} , para dinaftalenos; C_nH_{2n-4} , para trinaftalenos, etc.);
- ❸ olefinas (alcenos: C_nH_{2n} , para mono-olefinas; C_nH_{2n-2} , para di-olefinas ou mono-olefinas naftalênicas, etc.);

④ aromáticos que, dependendo do número de anéis benzênico, pode ser classificado como mono, di, tri-aromáticos, etc. (C_nH_{2n-6} , para mono-aromáticos com um anel naftalênico; etc.) (Ruf, H., Beens, J., 2000 – citado por Santos, 2001).

Por outro lado, pode ser classificado segundo o número de átomos de carbono que existem na molécula, ou segundo o ponto de ebulição ou volatilidade, que fundamentalmente dependem também da magnitude e conformação molecular. À pressão e temperatura normais, as parafinas normais até o butano são gases, do pentano ao hexadecano são líquidos, e os hidrocarbonetos parafínicos superiores são sólidos. Hidrocarbonetos de cadeias normais ou lineares são denominados parafinas, e quando ramificadas são ditas isoparafinas (Ruf, H. – citado por Santos, 2001).

O petróleo natural contém quantidades menores de outros materiais, além de carbono e hidrogênio, que podem influenciar na utilidade dos produtos. São os heteroátomos que formam heterocompostos classificados como: (a) compostos de enxofre; (b) compostos de nitrogênio; (c) compostos de oxigênio e (d) compostos contendo metais (vanádio, níquel e ferro que, estão presente em concentrações muito baixas em complexos organometálicos) (Beens, J., 2000 – citado por Santos, 2001).

A tabela 3.1, mostra o número de possíveis isômeros parafínicos por número de carbono e o ponto de ebulição do n-alcano para os tipos mais simples de compostos.

O petróleo é uma mistura complexa de várias substâncias. Os resíduos gerados nos processos envolvendo tal minério, são bastante diversificados quanto à sua composição. Portanto, os métodos até aqui conhecidos e utilizados para o tratamento de efluentes de óleo das refinarias têm uma eficiência limitada pela grande dificuldade em oxidar e separar a maioria dos seus componentes. Tal fato serviu de referência para o desenvolvimento de novas técnicas para a degradação desses resíduos. A eletroflotação em conjunto com a eletrocoagulação se apresenta como uma alternativa para essa necessidade de controle ambiental.

Tabela 3.1 – Número de carbono, pontos de ebulição e número possível de isômeros parafínicos.

Número de carbono	Ponto de ebulição do n-alcano (°C)	Número de isômeros
5	36	3
8	126	18
10	174	75
15	271	4347
20	344	$3,66 \times 10^5$
25	402	$3,67 \times 10^7$
30	450	$4,11 \times 10^9$
35	490	$4,93 \times 10^{11}$
40	525	$6,24 \times 10^{13}$
45	554	$8,22 \times 10^{15}$
60	620	$2,21 \times 10^{22}$
80	678	$1,06 \times 10^{31}$
100	715	$5,92 \times 10^{39}$

Fonte: (Beens, J., 2000 – citado por Santos, 2001).

3.3 – Células Eletroquímicas

Nos sistemas eletroquímicos, as células eletroquímicas substituem os reatores químicos. Uma célula consiste de um reservatório que mantém a mistura (reagente) em contato com os eletrodos, denominados, ânodo e cátodo. Estas podem tomar várias formas físicas. As reações de oxidação se realizam no ânodo e, as de redução no cátodo. Na teoria, qualquer reação de oxidação-redução pode ser realizada eletroquimicamente, a eletricidade serve para mudar o estado de oxidação. No entanto, outras condições são necessárias para que uma célula eletroquímica trabalhe efetivamente:

- As reações de redução no cátodo e as de oxidação no ânodo ocorrem simultaneamente e com a mesma taxa eletroquímica (conhecida como taxa de transferência de carga).

- Os cátions e ânions do eletrólito devem ser capazes de mover-se livremente entre os eletrodos, e com a mesma taxa eletroquímica, com a finalidade de manter as cargas balanceadas na solução.

Devido à primeira condição podemos esperar que as células de eletrosínteses elaborem dois produtos, um da reação catódica e outro da reação anódica. Isto é o caso dos processos mais comerciais de hoje em dia.

A segunda condição requer que os dois produtos sejam separados continuamente uma da outra e, todavia removidas da célula. Uma opção amplamente usada é o uso de separadores entre o ânodo e o cátodo. A membrana somente deixa passar íons de carga e raio específicos. Na maioria dos casos, os produtos recuperados são suficientemente puros que não precisam um processamento posterior. Nas células eletroquímicas, a eletricidade é o insumo mais caro. De modo que as células devem ser bem projetadas a fim de minimizar o consumo de energia. Na maioria dos casos, a configuração particular para atingir esta meta depende do processo em mão. Adicionalmente, o projeto de células recai em dois grupos: aqueles que necessitam separadores entre ânodo e cátodo, e aqueles que não (Jackson, B. & Moran, S., 2001).

3.3.1 – Projeto do ânodo e sua especificação

Segundo Jackson, B. & Moran, S., 2001, escolher o ânodo certo é crucial para o sucesso do processo. Várias reações de oxidação (anódicas) requerem um catalisador aplicado a um substrato metálico. Tipicamente os catalisadores eletroquímicos são misturas envolvendo platina, irídio, rutênio, ou outros metais preciosos. Os substratos são usualmente metais resistentes a corrosão, como titânio, tântalo, ou nióbio. O tipo e a preparação do ânodo catalítico é usualmente produzido para uma reação desejada.

O ânodo deve ser seletivo para a reação desejada, a fim de maximizar a eficiência de corrente, e deve suportar uma baixa sobretensão de modo que a voltagem total da célula seja mantida baixa. Também é importante o tempo de vida dos ânodos. A sobretensão do ânodo é necessária devido à corrosão do catalisador ou perda da atividade catalítica, e esta necessidade seria considerada como um custo de operação do processo. A célula deve ser projetada com a facilidade para sua remoção.

Os custos de substituição dependem do preço do catalisador e a frequência da substituição. Um ânodo que tem vida curta, mas é relativamente barato, poderá ser econômico como um que tem vida longa, mas é caro. O pesquisador deve considerar este fator durante a etapa de avaliação do processo.

Ânodos comerciais estão disponíveis para várias aplicações. Existem companhias que estão atentas a desenvolver ânodos com catalisadores específicos para novas aplicações. Ânodos podem ser desenvolvidos no laboratório, mas esta opção pode consumir tempo e pode ser caro, requerendo gente com muita experiência em eletrocatalise.

3.3.2 – Desenho do cátodo e sua especificação

Para a maioria das aplicações eletroquímicas, a escolha do cátodo é muito mais fácil do que o ânodo, como ocorre a redução no cátodo e não são corrosivos para a maioria de metais. Na maioria de aplicações eletroquímicas, tais como na eletroflotação de emulsões do tipo óleo – água ou em efluentes orgânicos em geral, a reação catódica é a evolução de H_2 como subproduto.

Uma ampla faixa de materiais para cátodos pode ser usada em tais aplicações, entre eles, aço doce e inoxidável, níquel e titânio. Cada um deles possui vantagens e desvantagens para um processo específico.

Por exemplo, aço doce pode ser usado na produção de clorato de sódio. Sua vantagem é uma baixa sobretensão com respeito ao titânio, ao menos que seja protegido catodicamente, ele se corrói quando a energia elétrica do sistema é desligada, contaminando o eletrólito com ferro. Contrariamente, o titânio não se corrói, mas consome mais corrente.

Também estão disponíveis cátodos cataliticamente preparados com metais preciosos, cátodos que funcionam em células com membranas e podem baixar a sobretensão cerca de 0,3V. O pesquisador deve decidir se justifica o custo adicional pela economia na voltagem para este processo (Jackson, B. & Moran, S., 2001).

3.4 – Eletrocatalise

O objetivo da eletrocatalise é projetar a superfície do eletrodo a fim de obter uma densidade de corrente elevada (alta taxa da reação) perto do potencial do equilíbrio (a baixos sobrepotenciais). Muitas reações simples de transferência de elétron são reversíveis (têm uma grande constante de velocidade prática) em uma ampla faixa de materiais eletródicos, alguns materiais não requerem um catalisador. Em contraste, as reações eletródicas em cadeia requerem frequentemente um sobrepotencial muito substancial a fim conseguir uma densidade de corrente prática.

Nestes casos, pode se inovar, criando-se um adsorvente intermediário com uma energia de ativação menor dos reagentes aos produtos. Tais reações eletrocatalíticas têm as seguintes características:

- (i) A cinética e, talvez, os mecanismos da reação (densidade de corrente de troca e pendente de Tafel) dependem fortemente da escolha do material do eletrodo. Os materiais que têm altas densidades de corrente de troca são denominados eletrocatalíticos. Os metais eletrocatalíticos práticos também podem ser ligas, óxidos ou complexos de metais de transição.
- (ii) Como a taxa da reação reflete o número dos locais disponíveis para a espécie adsorvida, a densidade de corrente depende da área de superfície real do eletrodo. A densidade de corrente real baseada na área geométrica pode, conseqüentemente, ser aumentada devido à preparação de superfícies porosas ou rugosas. Isto está em contraste com relação às reações controladas por transporte de massa, cujas taxas não são afetadas pela microrugosidade da superfície.
- (iii) Suas taxas são fortemente diminuídas por outras espécies capazes de se adsorver na superfície e, inibindo a formação do intermediário chave. Muitas espécies orgânicas e inorgânicas são capazes de agir como um veneno do catalisador.

A reação de desprendimento de hidrogênio é típica de reações eletrocatalíticas. A tabela 3.2 mostra que a densidade de corrente de troca depende fortemente da escolha do cátodo e os materiais preferidos na tecnologia são (i) um metal precioso ou (ii) uma liga de níquel ou uma forma de níquel com grande área.

Alguns eletrocatalisadores modernos para diversas reações do eletrodo que são listados na tabela 3.2, geralmente materiais caros. É, particularmente importante que sejam estáveis e possam ser usados em uma forma que requeira somente um baixo carregamento; geralmente, os catalisadores são usados com um revestimento de um substrato mais barato (Ti, C, Ni, aço) ou em uma forma mais dispersa (por exemplo Pt sobre carbono).

As técnicas para a preparação dos revestimentos incluem eletroplatinização, pulverização das soluções seguidas pela decomposição térmica e dispersamento a vácuo.

A habilidade de formar revestimentos em formas complexas foi um benefício grande à engenharia eletroquímica; que se tem expandido extremamente as geometrias de eletrodos possíveis e revolucionando o projeto de células, como exemplo, é comum formar eletrodos para reações com evolução de gás de modo que o gás passe na abertura intereletródica onde aumenta extremamente a resistência da célula. Quando o reagente é um gás deficientemente solúvel no eletrólito, é atrativo usar um eletrodo poroso.

Tabela 3.2 - Alguns típicos electrocatalisadores para as reações usadas extensamente na tecnologia electroquímica (Fonte: Pletcher e Walsh, 1990).

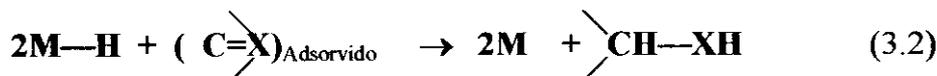
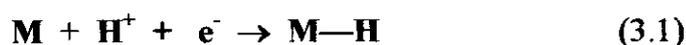
Reações Eletroquímicas	Meio	Catalisador	Comentário
evolução de H ₂	base forte	Ni tipo Raney Ligas de Ni e metais do grupo da Pt	Revestimentos em substratos de Ni ou de aço.
	ácido	Pt/Ti	
evolução de Cl ₂	conc. NaCl	RuO ₂ em Ti	Conhecido extensamente como DSA. Também contem TiO ₂ + outros aditivos.
		Complexos spinels de PdO ₂	Evita patentes do DSA.
evolução de O ₂	H ₂ SO ₄	IrO ₂ em Ti	Conhecido como DSA O ₂ . Estável, mas altos sobrepotenciais.
	base	Pt/Ti PbO ₂ Ni NiCo ₂ O ₄ spinel	
redução de O ₂	ácido, básico	Pt dispersa em C	Carga < 20gm ⁻²

A área de superfície efetiva e a composição da solução do eletrólito influenciam também fortemente na taxa da evolução do hidrogênio. O sobrepotencial necessário para atingir qualquer densidade de corrente pode ser muito sensível à presença das impurezas e/ou os aditivos e, os dados experimentais refletem o histórico e o pré-tratamento do eletrodo e da solução.

Muitas outras reações electrocatalíticas são importantes na tecnologia electroquímica. Os mecanismos do desprendimento e da redução do oxigênio devem ser muito mais complexos do que o desprendimento de hidrogênio e, são conseqüentemente mais difíceis de caracterizar.

É difícil de identificar catalisadores que possam conduzir a quebra antecipada da forte ligação O---O e, à facilidade de redução do oxigênio a água (H₂O). Um problema com oxidações de combustíveis é o envenenamento da superfície pelo monóxido de carbono adsorvido. O monóxido de carbono é fortemente ligado as superfícies do catalisador de alto potencial e, é difícil de oxidá-lo até dióxido de carbono ou dessorção.

Um exemplo interessante da eletrocatalise na eletrosíntese é a hidrogenação. Muitas moléculas orgânicas insaturadas (acetilenos, olefinas, cetonas, aldeídos, nitrilas) podem ser reduzidas nas superfícies que permitem a co-adsorção do hidrogênio e da molécula insaturada. O mecanismo da reação pode ser escrito:



Conseqüentemente, a hidrogenação de substratos orgânicos ocorre a um potencial necessário para formar o hidrogênio adsorvido. Os mecanismos alternativos para a redução dos substratos seriam iniciados pela adição de um elétron:



A reação, geralmente, não ocorre até um potencial entre 1-2 V mais negativo e com baixa seletividade porque o radical do ânion é um intermediário altamente reativo com diversas rotas possíveis de decomposição.

A eletrocatalise tem um papel crescente na tecnologia eletroquímica; é, entretanto, importante reconhecer que os materiais práticos devem se encontrar com diversos critérios para catalisar a reação de interesse, vê-se na tabela 3.3.

TABELA 3.3 – Propriedades de eletrocatalisadores práticos

1.	Uma taxa elevada para a reação desejada (densidade de corrente) a um baixo sobrepotencial.
2.	Boa especificidade - o catalisador deve inibir reações competitivas e catalisando a reação desejada em uma célula de, por exemplo, cloro-alcális, o ânodo deve catalisar a evolução do Cl_2 mas inibir a evolução O_2 mesmo que o último seja termodinamicamente a reação preferida do eletrodo.
3.	Disponibilidade de uma área elevada que venha recobrir uma ampla faixa de formas.
4.	Estabilidade à corrosão quando a célula estiver carregada em circuito aberto, bem como seguida da conexão.
5.	Estabilidade mecânica elevada.
6.	O desempenho deve se manter através de um longo período, preferivelmente por vários anos.

(Fonte: Pletcher e Walsh, 1990).

Embora, se deva reconhecer que os eletrocatalisadores são desenvolvidos ainda por uma aproximação inteiramente empírica e pouco se conhece, porque algumas reações são específicas para cada catalisador, existem diversos fatores que determinam a atividade eletrocatalítica:

- Primeiramente, é absolutamente certo que a adsorção tem um papel dominante e que a força da interação entre o adsorvato e a superfície é crítica: geralmente, um enlace conduzirá a um intermediário mais forte. O catalisador deve ter elétrons e/ou orbitais disponíveis (vazios) com a energia correta para que as ligações tenham uma força apropriada. Além disso, sugere-se que uma ligação π mais fraca entre o reagente e a superfície pode ser um estágio inicial útil para adsorção. Isto dependerá outra vez da disponibilidade de níveis de energia apropriados no catalisador.

Claramente, a estrutura eletrônica do eletrocatalisador é um fator importante para determinar sua atividade. Em vista destas exigências, tem-se dito que é quase surpreendente que todos os eletrocatalisadores contêm metais de transição ou seus íons. Certamente, em catalisadores complexos de óxidos e de metais, a estrutura cristalina pode ser considerada como moderador das propriedades eletrônicas do metal de transição central.

Os fatores geométricos são também importantes. Em particular, o espaçamento entre os sítios ativos pode determinar: (a) a probabilidade de adsorção de grandes moléculas (b) a cinética da reação entre duas espécies adsorvidas na superfície, por exemplo, dois átomos de hidrogênio adsorvidos combinando e formando uma molécula de hidrogênio e/ou (c) a cinética para a quebra das ligações quando os dois fragmentos são adsorvidos na superfície.

No último caso, com o espaçamento correto entre os sítios da superfície, é possível fazer com que a quebra seja extremamente ajudada se as ligações no início da superfície se formam do mesmo modo como outras ligações quebrarem simultaneamente.

Tal mecanismo seria esperado para aumentar a taxa da ligação de enlace. Esta etapa, assim como outras etapas possíveis em um mecanismo para a redução do oxigênio são ilustradas na figura 3.4.

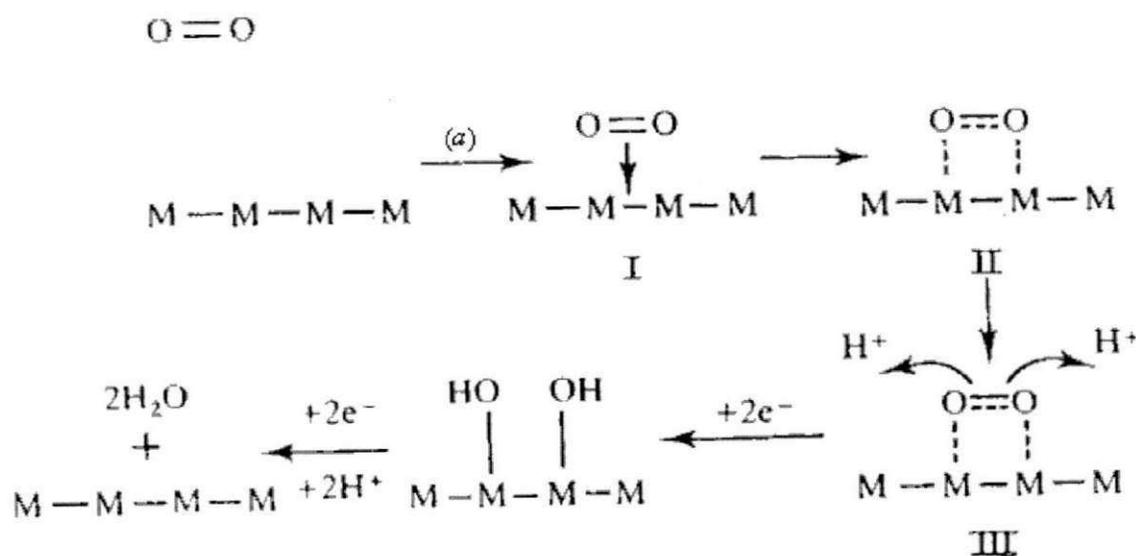


Figura 3.4 – A ilustração para o possível mecanismo para a redução do oxigênio: (a) a formação dos complexos π na superfície, I (b) a quebra da ligação $O\text{---}O$ e a formação da ligação $M\text{---}O$, II (c) protonação para completar a quebra da ligação $O\text{---}O$ (Fonte: Pletcher e Walsh, 1990).

A Tabela 3.4, mostra algumas densidades de corrente de troca (reais) e as inclinações de Tafel para a reação da evolução do hidrogênio em um número de metais. É comum usar os valores das pendentes de Tafel para a análise de materiais eletródicos, e assim verificar suas sobretensões. Os dados da Tabela 3.4 enfatizam outra vez a grande variação no desempenho dos cátodos para este processo. Certamente, as densidades de corrente de troca variam em valor de ordem dez! Esta variação é altamente benéfica à tecnologia eletroquímica desde que a evolução H_2 é às vezes desejável e em outras ocasiões deve ser evitado. Os metais do grupo da platina são considerados como excelentes eletrocatalisadores para a evolução do hidrogênio.

3.5 – Emulsões de Óleo em Água

Uma emulsão é um sistema disperso no qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. Os glóbulos do líquido disperso apresentam geralmente diâmetro entre $0,1\mu m$ e $10\mu m$. Em quase todas as emulsões, uma das fases é a água e a outra é um líquido oleoso (no sentido mais amplo desse termo). Se o óleo for a fase dispersa, a emulsão é chamada de *emulsão de óleo em água* (O/A). De um modo geral as emulsões O/A apresentam uma textura cremosa e conduz (ainda que pouco) corrente elétrica.

3.5.1 – Agentes Emulsificantes e Estabilidade das Emulsões

A propriedade física mais importante de uma emulsão é provavelmente sua estabilidade. O termo “estabilidade da emulsão” pode ser empregado com relação a três fenômenos essencialmente diferentes – sedimentação, floculação, e quebra ou rompimento da emulsão, por causa da coalescência das gotículas dispersas.

A sedimentação resulta da diferença de densidades das duas fases, e não é acompanhada necessariamente pela floculação das gotículas, embora isso facilite o processo.

Colisões das partículas podem provocar floculação, que por sua vez pode levar à coalescência e formação de glóbulos maiores. Finalmente, a fase dispersa pode torna-se uma fase contínua, separada do meio de dispersão por uma única interface.

O tempo necessário para ocorrer essa separação de fases varia de poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação da mesma. Se a emulsão for preparada a partir da homogeneização de dois componentes líquidos puros, a separação em fases será geralmente rápida, especialmente se for levada a concentração da fase dispersa. Para preparar emulsões razoavelmente estáveis é necessária a presença de um terceiro componente – um *agente emulsificante*. Os materiais mais eficientes como agentes emulsionantes (espumantes) podem ser: substâncias tensoativas, alguns materiais naturais e sólidos finamente divididos.

O agente emulsionante tem por função facilitar a emulsificação e provocar a estabilidade da emulsão resultante. O agente emulsionante forma um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas, o que ajuda a impedir a floculação e a coalescência. O mecanismo da estabilização é complexo, e pode variar de sistema para sistema. A estabilidade frente à coalescência depende principalmente das propriedades mecânicas do filme interfacial. Os seguintes fatores (que dependem da natureza do emulsionante e/ou da escolha adequada da formulação e condições de preparo da emulsão) favorecem a estabilidade da emulsão (ver figura 3.5).

- ♦ Tensão interfacial baixa
- ♦ Um filme interfacial mecanicamente forte
- ♦ Repulsão da Dupla Camada Elétrica
- ♦ Volume da fase dispersa
- ♦ Gotículas pequenas
- ♦ Viscosidade

A natureza anfífila de muitos agentes emulsionantes (particularmente substâncias tensoativas não-iônicas) pode ser expressa em termos de uma escala empírica dos números *EHL* (equilíbrio hidrófilo-lipófilo). As substâncias tensoativas menos hidrofílicas recebem os menores números *EHL* (Shaw, 1975).

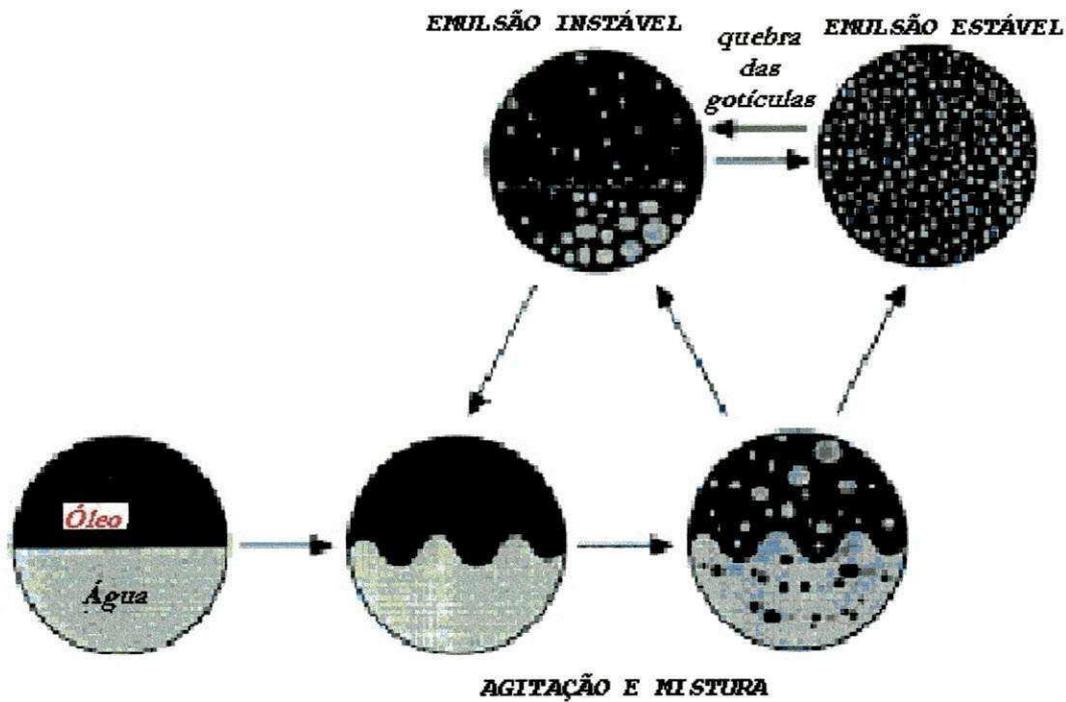


Figura 3.5 – Formação de uma emulsão e conseqüente separação das fases

3.6 – Interface líquido/líquido – Um breve estudo no comportamento químico das emulsões óleo – água

Com a finalidade de melhorar a compreensão dos mecanismos que governam os fenômenos de dispersão e agregação (fenômenos de superfície), alguns tópicos das propriedades das interfaces serão revisados no decorrer desta seção.

Interface é uma região compreendida entre duas fases; toda interface é tridimensional e heterogênea. Existem cinco tipos de interface, que são respectivamente: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido e líquido/gás. Todos esses tipos são importantes para os fenômenos de agregação e dispersão.

Adsorção é uma concentração de entidades químicas (íons ou moléculas) em uma interface; esse processo é espontâneo e exotérmico. A medida da adsorção é uma maneira de se caracterizar uma interface, uma vez que a adsorção também é definida como a concentração por unidade de área da interface.

A adsorção de um adsorvato (aquele que se adsorve) em um adsorvente (aquele sobre o qual ocorre a adsorção) pode sobrevir através de uma variedade de mecanismos, tais como: atração eletrostática, ligações covalentes, ligações de van der Waals, mudança no estado de hidratação do adsorvente, etc. Existem diversas maneiras de se classificar a adsorção, sendo duas delas resumidas a seguir:

(a) Segundo a natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato:

- ♦ Adsorção física (fisissorção): originada por ligações físicas secundárias como ligações de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, podendo ocorrer formação de multicamadas;

- ♦ Adsorção química (quimissorção): relacionada como ligações químicas primárias, tais como ligações covalentes, dando origem a compostos de superfície, os quais podem dispor de propriedades físicas e químicas que não correspondem às dos compostos existentes na química clássica.

(b) Segundo a especificidade entre o adsorvato e o adsorvente:

- ♦ Adsorção não-específica: ocorre em resposta a uma interação puramente eletrostática entre o adsorvato e o adsorvente;

- ♦ Adsorção específica: é atribuída a qualquer outro mecanismo de interação entre o adsorvato e o adsorvente que não seja eletrostático, e que seja relativo quanto ao sítio superficial (Leja, 1982).

3.6.1 – Colóides e Surfatantes

Um *colóide*, ou *fase dispersa*, é uma suspensão de pequenas partículas de um material em outro material. O qualificativo pequeno caracteriza dimensão menor do que cerca de 500nm (o comprimento de onda da luz visível). Em geral, as partículas coloidais são agregados de numerosos átomos, ou moléculas, mas muito pequenas para serem vistas nos microscópicos óticos comuns. Essas partículas passam através da maioria dos papéis de

filtro, mas podem ser observadas pela difusão da luz, pela sedimentação e pela osmose.

As emulsões se preparam, comumente, pela agitação vigorosa dos dois componentes misturados. Para se estabilizar o produto é necessário, em geral, acrescentar ao sistema um agente emulsificante, que pode ser um sal de ácido carboxílico de cadeia longa ou outro surfatante. Surfatantes são moléculas com uma extremidade apolar e outra polar.

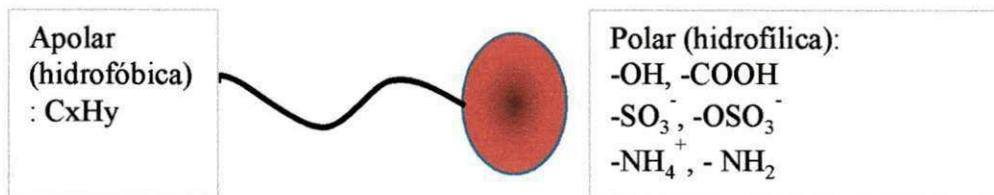


Figura 3.6. – Esquema da estrutura de um surfatante

Uma camada de óleo pode ser emulsificada por um surfatante, pois a cadeia carbônica longa do emulsificante penetra no óleo, enquanto as cabeças carboxílicas (ou de grupos hidrófilos) ficam na superfície, onde formam ligações com a água. Forma-se assim uma película de cargas negativas que repele qualquer outra partícula analogamente carregada que se aproxime.

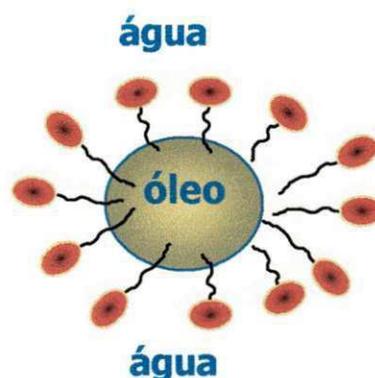


Figura 3.7 – Esquema da estrutura de uma emulsão do tipo – água

3.6.2 – Propriedades importantes dos Surfatantes (emulsificantes)

◆ **Carga iônica** - Quando dispersado em meio aquoso, o emulsificante exibirá uma carga (aniônica) negativa ou catiônica (positiva).

◆ **EHL ou HLB** - Uma maneira freqüentemente citada é classificar os emulsificantes de acordo com o seu balanço hidrofílico/lipofílico, ou HLB, que pode ser medido em uma escala de zero a 20, esta escala indica a atração total relativa de um emulsificante ao óleo ou à água. Um HLB baixo indica um emulsificante fortemente lipofílico, quando um HLB elevado indicar um que é fortemente hidrofílico. Se o óleo for a fase contínua, o emulsificante deve ser mais lipofílico; um emulsificante mais hidrofílico é requerido quando a água é a fase contínua. Nesse caso, a emulsificação é uma aplicação onde o HLB é um tanto útil.

Para emulsões do tipo óleo/água, um emulsificante iônico pode poder fornecer mais estabilidade. Por causa da carga negativa na parcela hidrofílica da molécula, a gota do óleo estará coberta com uma superfície negativamente carregada. Esta carga negativa ajudará repelir outras gotas do óleo e estabilizar mais a emulsão.

Cumming (1999), verificou que na preparação de emulsões artificiais (em laboratório), o uso de aditivos provoca diversos efeitos nas propriedades interfaciais, e esse efeito pode ser medido através da determinação da tensão superficial para cada aditivo utilizado.

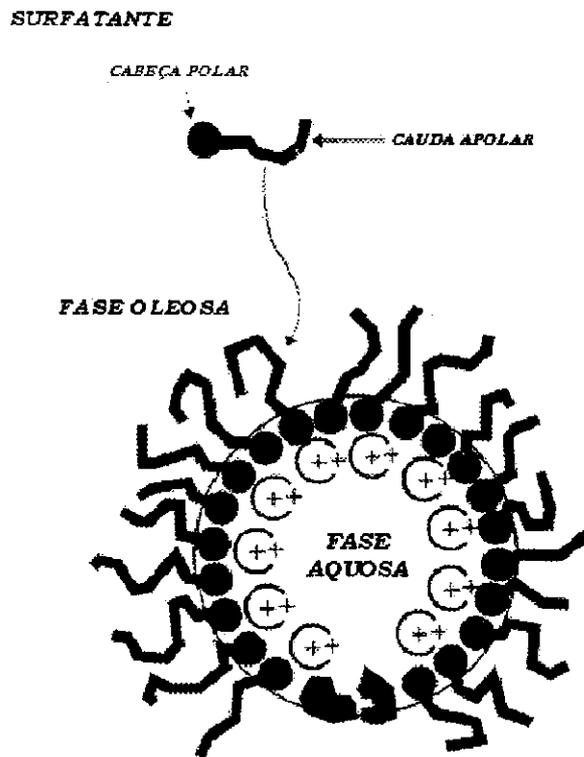


Figura 3.8 – Esquema de uma emulsificação

As moléculas ou íons de surfatantes tendem a se aglomerar em *micelas*, grupos de moléculas de tamanho coloidal. As caudas hidrofóbicas tendem a se reuni umas às outras enquanto as cabeças hidrofílicas proporcionam película externa protetora (ver figura 3.9). As micelas só se formam acima de uma *concentração micelar crítica* (CMC). O interior hidrocarbônico de uma micela é semelhante a uma gotícula de óleo (Atkins, 1999).

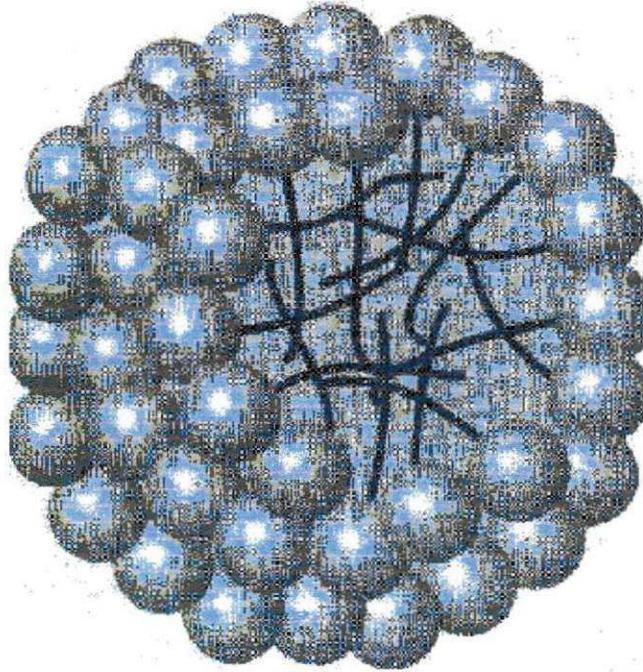


Figura 3.9 – Esquema de uma micela esférica. Os grupos hidrófilos são as pequenas esferas e as cadeias hidrófobas são os filamentos. Estes filamentos são móveis.

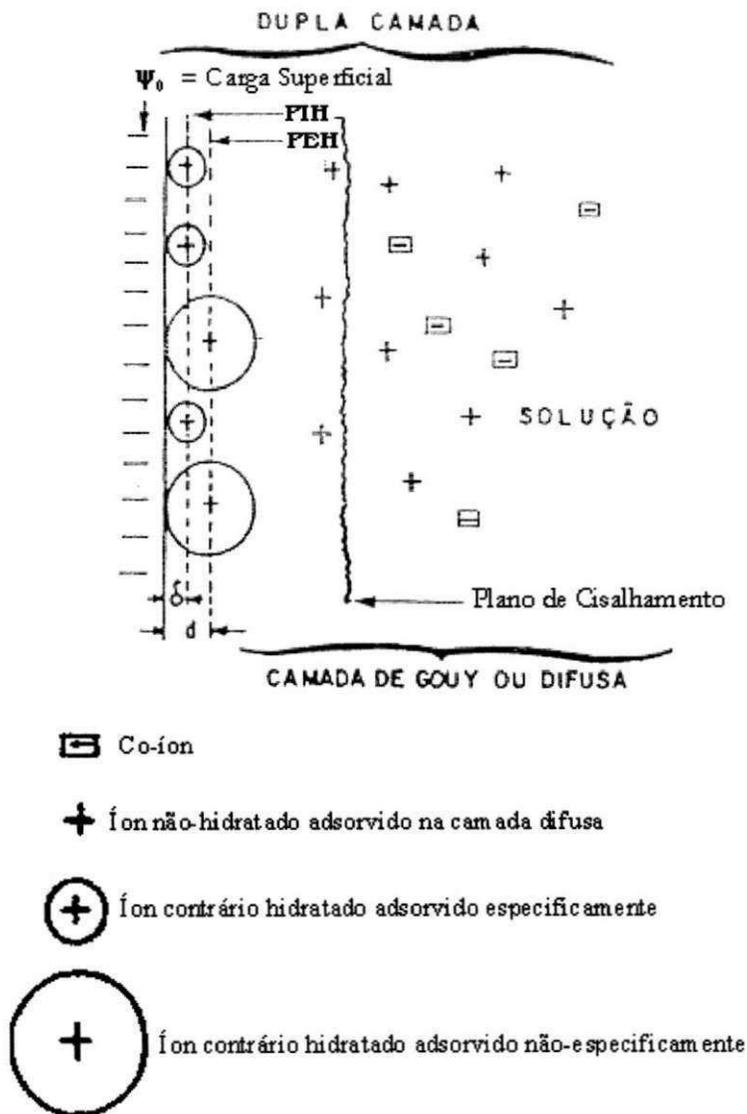
3.6.3 – A Dupla Camada Elétrica

Fonte importante da estabilidade cinética dos colóides é a carga elétrica na superfície das partículas. Graças a esta carga, os íons com cargas de sinais opostos tendem a se agrupar em torno dela. Forma-se uma atmosfera iônica (ver figura 3.10). Há duas regiões nesta atmosfera que devem ser distinguidas. A primeira é uma camada de íons, quase imóvel, que adere firmemente à partícula coloidal e que pode incluir moléculas de água (nos meios aquosos). O raio da esfera que captura esta camada rígida é o **raio de cisalhamento** ou **plano de cisalhamento** e o fator principal na determinação da mobilidade das partículas. O potencial elétrico na região do plano de cisalhamento, medido em relação a um ponto distante, no seio do meio contínuo, é o **potencial zeta**, ζ , ou **potencial eletrocinético**. A segunda região é uma atmosfera de íons móveis, atraídos pela unidade carregada e com sinal da carga oposto ao da partícula. A camada interna de carga e a atmosfera iônica externa constituem a **dupla camada elétrica**.

3.7 – Interfaces com Cargas Elétricas

A maior parte das substâncias adquire uma carga elétrica superficial quando postas em contato com um meio polar (por exemplo, aquoso); os possíveis mecanismos de criação dessas cargas, poderiam ser: ionização, adsorção de íons ou dissolução de íons. Essa carga superficial influencia a distribuição no meio polar dos íons próximos a ela. Íons de carga oposta (*contra-ions*) são atraídos pela superfície, e (fenômeno menos importante) íons de carga de mesmo sinal (*co-ions*) são repelidos para mais longe da superfície. Esse fato, mais a tendência à mistura provocada pela agitação térmica, leva à formação de uma dupla camada elétrica, constituída por duas partes, uma superfície carregada, e um meio polar em que se distribuem, de maneira difusa, contra-íons e co-íons.

A teoria da dupla camada elétrica (Figura 3.10) trata da distribuição de íons e, portanto da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada. A dupla camada elétrica pode ser encarada geralmente como constituída por duas regiões, isto é, uma região interna, que pode incluir íons adsorvidos, e uma região difusa na qual os íons se encontram distribuídos de acordo com a influência de forças elétricas e do movimento térmico. O comportamento eletrocinético depende do potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução de eletrólito. Esse potencial é chamado de *potencial eletrocinético* ou *potencial zeta* (ζ). A localização exata do plano de cisalhamento (que é na realidade uma região cuja viscosidade varia rapidamente) constitui uma incógnita da dupla camada elétrica (Shaw, 1975).



PIH – Plano Interno de Helmholtz

PEH – Plano Externo de Helmholtz

Figura 3.10 – Estrutura da Dupla Camada Elétrica

3.8 – O Potencial Zeta (ζ)

Dá-se o nome de Potencial Zeta (Z ou ζ) à diferença de potencial entre a superfície que separa as camadas fixa e móvel, e o seio da solução. Z é um potencial eletrocinético, por oposição ao potencial termodinâmico e é igual à diferença de potencial entre a superfície (ψ_s) e o seio da solução. Z depende da espessura da dupla camada elétrica. Seu valor determina a intensidade das forças eletrostáticas de repulsão entre as partículas, e, conseqüentemente, sua probabilidade de adesão ou colisão. O instrumento de medição é chamado Zetâmetro. Quando uma partícula se encontra submetida a um campo elétrico, alcança, quase que instantaneamente, uma velocidade de modo que se estabelece um equilíbrio entre a força elétrica de atração e a força de cisalhamento devido à viscosidade do meio. A relação entre Z e a mobilidade da partícula, é dada por:

$$\zeta = \frac{K\eta\mu}{D}$$

onde:

ζ é o potencial zeta.

η é a viscosidade dinâmica da solução

μ é mobilidade da partícula

D é a constante dielétrica do meio

O fator K é função dos valores relativos do diâmetro da partícula e da espessura da dupla camada iônica. A relação mostra que todas as partículas cujo potencial eletrocinético é idêntico terão a mesma mobilidade, qualquer que seja seu raio (Kemmer, e McCallion, 1979).

3.9 – Coagulação & Floculação

A coagulação é uma aglomeração de partículas em suspensão produzida por:

- Íons adsorvidos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , etc);
- Moléculas pequenas.

As figuras 3.11 e 3.12 mostram representações de dois possíveis mecanismos para a coagulação: o primeiro seria através de íons positivos adsorvidos na superfície negativa da emulsão, esse fenômeno faz com que a dupla camada elétrica diminua e, conseqüentemente, o potencial também diminui. Já no segundo mecanismo, a coagulação aconteceria por atrações hidrofóbicas de moléculas no seio da solução.

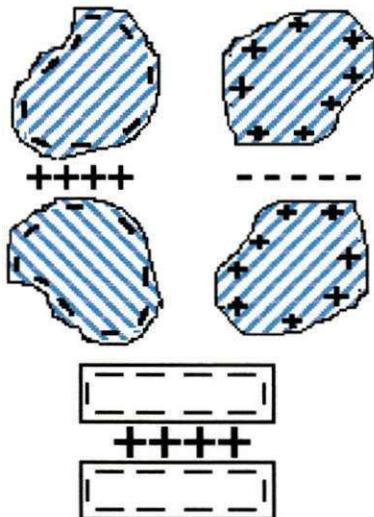


Figura 3.11 – Coagulação a partir da sobreposição da dupla camada.

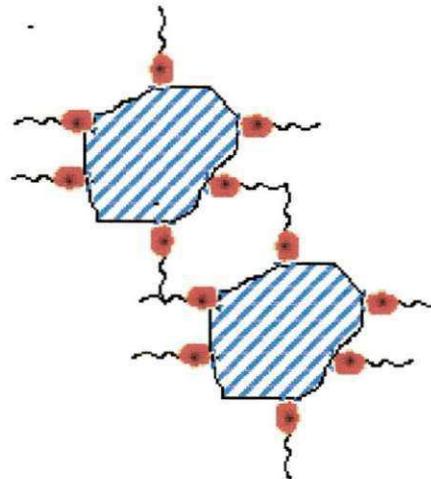


Figura 3.12 – Coagulação através de atração hidrofóbica

A floculação é uma aglomeração de partículas em suspensão produzida por um ligante. Esse fenômeno pode ocorrer através da adição de substâncias que contenham a capacidade de estabelecer essas ligações originando macromoléculas. A utilização de polieletrólitos tornou-se comum para induzir tal processo, que é mostrado na figura 3.13.

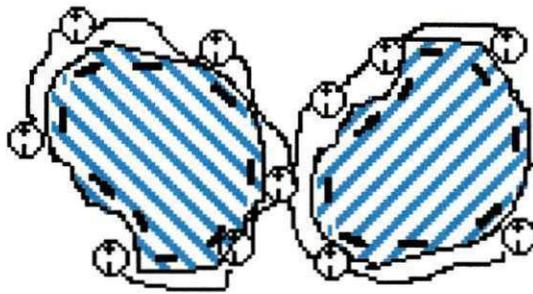


Figura 3.13 - Flocculação através de pontamento de polímero

A coagulação e a flocculação são dois processos dentro do estágio de clarificação de água. Ambos os processos podem ser resumidos como um estágio em que as partículas são aglutinadas em pequenos flocos de modo que seu peso específico supere o da água e possa precipitar. A coagulação depende do processo de desestabilização de partículas suspensas de modo que as forças da separação entre elas sejam reduzidas.

A flocculação tem relação com os fenômenos de transporte dentro do líquido de modo que as partículas façam contato. Isto implica a formação de pontes químicas entre partículas de modo que se forma uma malha de coágulos, que podem ser tridimensionais e porosos. Assim se formaria mediante o crescimento das partículas coaguladas, um floco suficientemente grande e pesado para se sedimentar.

3.9.1 – Modelos Teóricos da Coagulação e da Flocculação

Existem dois modelos de coagulação. O modelo físico ou da dupla camada, baseado em forças eletrostáticas de atração e de repulsão. O outro modelo é químico, chamada "ponte química", que relaciona uma dependência entre o coagulante e a superfície dos colóides. Para a coagulação, existem também dois modelos. O primeiro é chamado de *ortocinético*, que é promovido pela agitação externa principalmente. Influencia partículas de tamanho superior a microns e tem a relação com o gradiente de velocidade do líquido. O segundo modelo é chamado *pericinético* e se diferencia do primeiro porque sua fonte de agitação é interna (Kemmer, e McCallion, 1979).

3.9.2 – Modelos Físicos da Coagulação

1 – Modelo de Helmholtz: Seu fundamento é baseado em duas superfícies carregadas e separadas eletricamente por uma distância constante “d”.

2 – Modelo de Gouy Chapman: Introduce o conceito da camada difusa. Para isso, usa a equação de Poisson, que permite calcular as posições de equilíbrio dos íons da dupla camada.

3 – Modelo de Stern: Indica que existe a possibilidade de coexistir ambas as camadas (1 e 2). Conseqüentemente, é um modelo de dupla camada elétrica. Há uma camada fixa de contra-íons que está aderida à superfície coloidal (o potencial cai rapidamente). Parte da camada difusa de contra-íons está adsorvida à superfície da partícula coloidal e move-se com ela. A camada fixa se compara ao modelo de um condensador elétrico. A superfície do colóide mais o solvente aderido formam uma placa com carga $q_1/+ /q_2/$ e a camada difusa não aderida, outra placa com carga q_3 .

3.9.3 – Modelo da Dupla Camada

Existem três potenciais de interesse. O de superfície ou de Nerst, o da camada fixa e o potencial zeta. Este último potencial se apresenta no plano de cisalhamento, e é determinada experimentalmente.

Em linhas gerais, o interesse prático resume-se em intensificar a coagulação diminuindo-se a resultante da interação da energia entre as forças coulômbicas de repulsão e as de atração Van der Waals (isto é, o potencial zeta). O potencial eletrocinético ou zeta é a queda de potencial através da parte móvel da dupla camada que é responsável pelos fenômenos eletrocinéticos como a eletroforese (movimento da partícula em um campo elétrico através de uma solução estacionária). O potencial superficial não é calculável por medidas experimentais diretas, este pode ser calculado por determinações da carga superficial. O potencial zeta é quantificado por medidas de eletroforese.

Ao aproximar duas partículas com energia suficiente, como para vencer uma barreira de energia, a ação das forças de atração de Van der Waals são favorecidas e as partículas se unem. Se o potencial zeta diminuir a zero (ponto isoelétrico), os colóides podem interagir com uma distância menor àquela estabelecida pela barreira de energia. Dependendo de como são os íons que cercam a partícula, o potencial zeta pode diminuir por dois motivos:

(1) - Pela neutralização da carga líquida (carga da partícula - carga da camada que se move com a partícula). Uma mudança dos íons aderidos por outro de uma valência maior, reduzindo na superfície o potencial do colóide.

(2) - Compressão da dupla camada: Ao aumentar a concentração do eletrólito, são adicionados íons de sinal oposto na camada difusa, comprimindo-a e, diminuindo as forças repulsivas e com ela o potencial zeta.

A fim de produzir a desestabilização, não é necessário que o potencial zeta chegue a zero, ou seja, obter o ponto isoelétrico.

O potencial zeta, como já foi dito, é uma medida para determinar a carga do colóide. Para colóides em fontes de água naturais com pH entre 5 e 8, o potencial zeta está entre -14 e -30 milivolts (mV); quanto mais negativo for o número, maior será a carga da partícula. À medida que se diminui o potencial zeta, as partículas podem aproximar-se, aumentando a possibilidade de uma colisão.

Em um sistema convencional de clarificação com pH de 6 a 8, os coagulantes fornecem as cargas positivas para reduzir o valor do potencial zeta. A coagulação pode ser eficaz mesmo se o potencial zeta for ligeiramente negativo, de modo que, geralmente, não se requer que a carga esteja neutralizada completamente. Se o coagulante for adicionado em excesso, a superfície da partícula carregará (a um potencial zeta positivo), e a partícula retomará à dispersão. As medidas do potencial zeta são usadas com sucesso para controlar a dosagem de coagulantes nas plantas de tratamento de efluentes. Por outro lado, as leituras do potencial zeta por ele mesmo não são de confiança para selecionar o melhor coagulante. Os resultados obtidos experimentalmente (tentativas) continuam sendo as melhores maneiras para selecionar o coagulante (Causa e Pinto, 1974).

3.9.4 – Modelo Químico da Coagulação

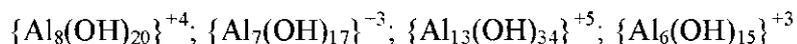
As cargas das partículas coloidais se produzem pela ionização de grupos hidroxila (OH), carboxilas (COOH), fosfatos (PO_4^{3-}) ou dos sulfatos (SO_4^{2-}), que podem estar presentes na superfície dos colóides. Estes grupos reagem com os íons metálicos dos coagulantes que gera a posterior precipitação. A teoria da “ponte química” formulada por La Mer supõe uma molécula polimérica unida à superfície do colóide em um ou mais sítios quando os outros sítios de adsorção estão vazios podendo ser ocupados por outros colóides que geram conseqüentemente uma ponte química. Isto gera um aumento do tamanho e com por si próprio, precipitação.

3.9.4.1 – Produtos da Hidrólise

Pode-se obter produtos de hidrólise de íons hidratados com o pH inferior a 4 que são do tipo: $\{\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{+3}$. Também é possível gerar monômeros e produtos poliméricos com pH entre o 4 e 7. Os monômeros se formam de acordo com a reação:



Os quais são instáveis. Estes reagem entre si, e dão forma às seguintes espécies:



Quanto à velocidade de formação das substâncias, o hidróxido de alumínio se forma lentamente. Os íons hidratados se formam muito rapidamente. Seu efeito mais importante é que comprimem e neutralizam a dupla camada. Isto está muito ligado ao que foi explicado sob a perspectiva de um modelo físico. Por outro lado, as moléculas poliméricas se formam rapidamente e seu efeito mais importante é a formação das “pontes químicas” que fazem a adsorção dos colóides, que foi explicado sob uma aproximação química. Uma lenta agitação favorece este processo. Substâncias liófilas são mais fáceis de precipitar do que as liófilas.

Com respeito ao tipo de coagulante, se pode encontrar além dos sais de alumínio, os de ferro e os polieletrólitos. Em geral, os coagulantes com maior valência atuam melhor, devido à capacidade de mudança da carga. O Al^{+3} é muito eficaz.

Outros coagulantes comerciais são o sulfato de alumínio, aluminato do sódio, sais de ferro, cloreto férrico e o sulfato ferroso. Os coagulantes metálicos são se polimerizam na solução. Os polieletrólitos (poliacrilamida, alginate do sódio) são polímeros. Ambos agem similarmente. Com relação à dosagem, os coagulantes podem estar secos ou em solução. Se desejar dispersar coagulantes uma mistura rápida é aconselhável. Se o que se deseja for a aglutinação das partículas, uma mistura lenta é adequada. Os polieletrólitos podem ser de três tipos: não-iônicos, aniônicos e catiônicos.

No primeiro grupo está o polivinil álcool, poliacrilamidas e óxido de polietileno. No segundo grupo se encontra o sulfonato de poliestireno, a parcialmente ionizada poliacrilamida e poliacrilato. No terceiro grupo se encontra o polivinil piridina e a polietilenoimina (Causa e Pinto, 1974).

3.9.4.2 – Dosagem de Coagulante versus Turbidêz e pH.

Os coagulantes metálicos (alúmem: $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ e sais de ferro), têm sido os mais empregados na clarificação de águas. Estes produtos atuam como coagulantes e floculantes simultaneamente. Adicionados à água formam espécies carregadas positivamente no intervalo de pH típico para a clarificação, que vai entre 6 e 7.

Os coagulantes metálicos são muito sensíveis ao pH e a alcalinidade. Se o pH não estiver dentro da faixa apropriada, a clarificação é pobre e podem solubilizar o ferro ou o alumínio. Quanto menor a dosagem de coagulante, maior será a sensibilidade do flóculo às mudanças no pH (Kemmer, e McCallion, 1979).

Capítulo 04 – Materiais e Métodos

4.1 – Montagem do Sistema Experimental

4.1.1 – Célula de Eletroflotação

A célula de eletroflotação foi construída em acrílico, com uma configuração retangular (8cm x 9cm) e 30cm de altura. Uma válvula foi fixada a 1cm acima da base da célula e, mais três pontos de coleta foram colocados próximos à base (7, 13 e 19cm) com o objetivo de verificar a concentração de óleo ao longo da célula (ver figura 4.1).

O material eletródico utilizado como cátodo foi de aço inoxidável; já o material anódico usado foi de dois tipos: DSA[®] e ferro ambos expandidos. Os eletrodos foram dispostos na base da célula de maneira horizontal, com espaçamento entre cátodo e ânodo de 1,5cm (ver figura 4.2). Ambos eletrodos (cátodo e ânodo) possuem uma área reacional de aproximadamente 129 cm² (calculada geometricamente).

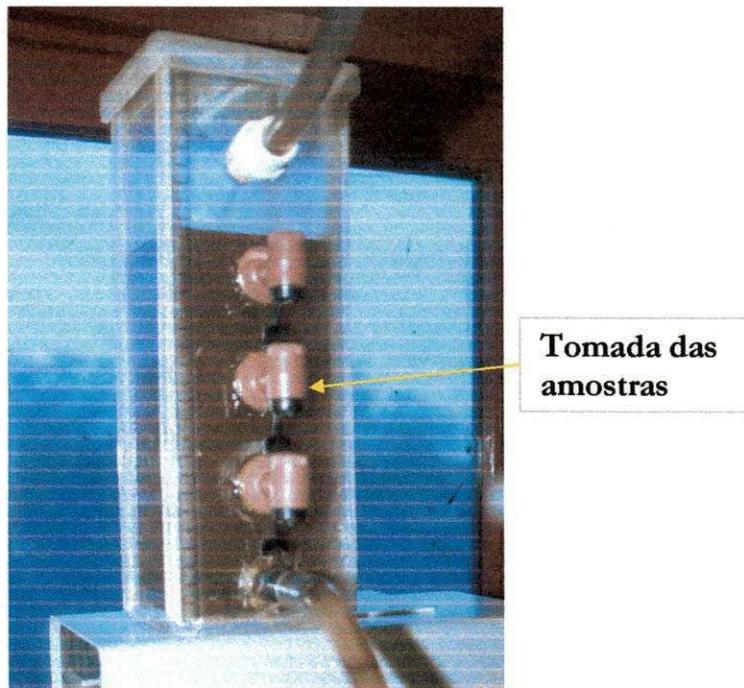


Figura 4.1 – Célula de Eletroflotação

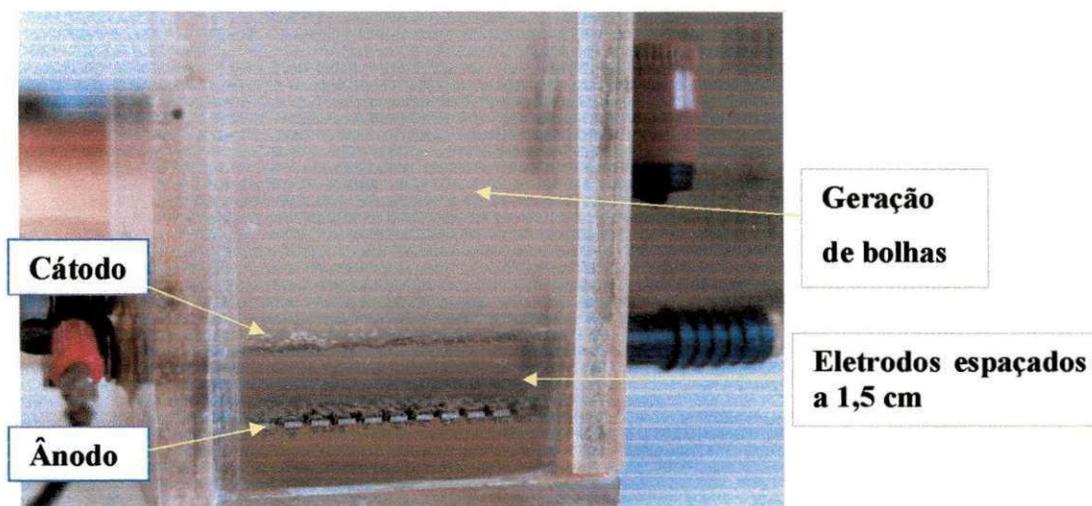


Figura 4.2 – Célula de Eletroflotação operando em batelada

4.1.2 – Sistema Experimental Completo

O sistema experimental completo para a remoção dos óleos emulsificados pela técnica da eletroflotação foi composto por um tanque de mistura, um tanque alimentação e, por uma caixa de acrílico de (19,5cm x 19,5cm) e 20 cm de altura para coletar o material já tratado que sai da célula. Também compõe o sistema, um rotâmetro (vazão máxima de 1L/min.), que controla a vazão do efluente, uma bomba FAMAC (modelo FH2) com potência de $\frac{1}{2}$ CV, que impulsiona a alimentação, termostato HAAKE (modelo GH) para controlar a temperatura da emulsão e uma fonte CA-CC EMG (18134), que fornece a corrente necessária para a eletrólise e registra a tensão da célula. O sistema completo para o tratamento das emulsões óleo – água pode ser representado esquematicamente pelas figura 4.3.a e 4.3.b. O volume total de efluente tratado no caso da emulsão sintética foi de 1,5 L para a célula operando em batelada. Enquanto que em regime contínuo foi de 3L (efluente real).

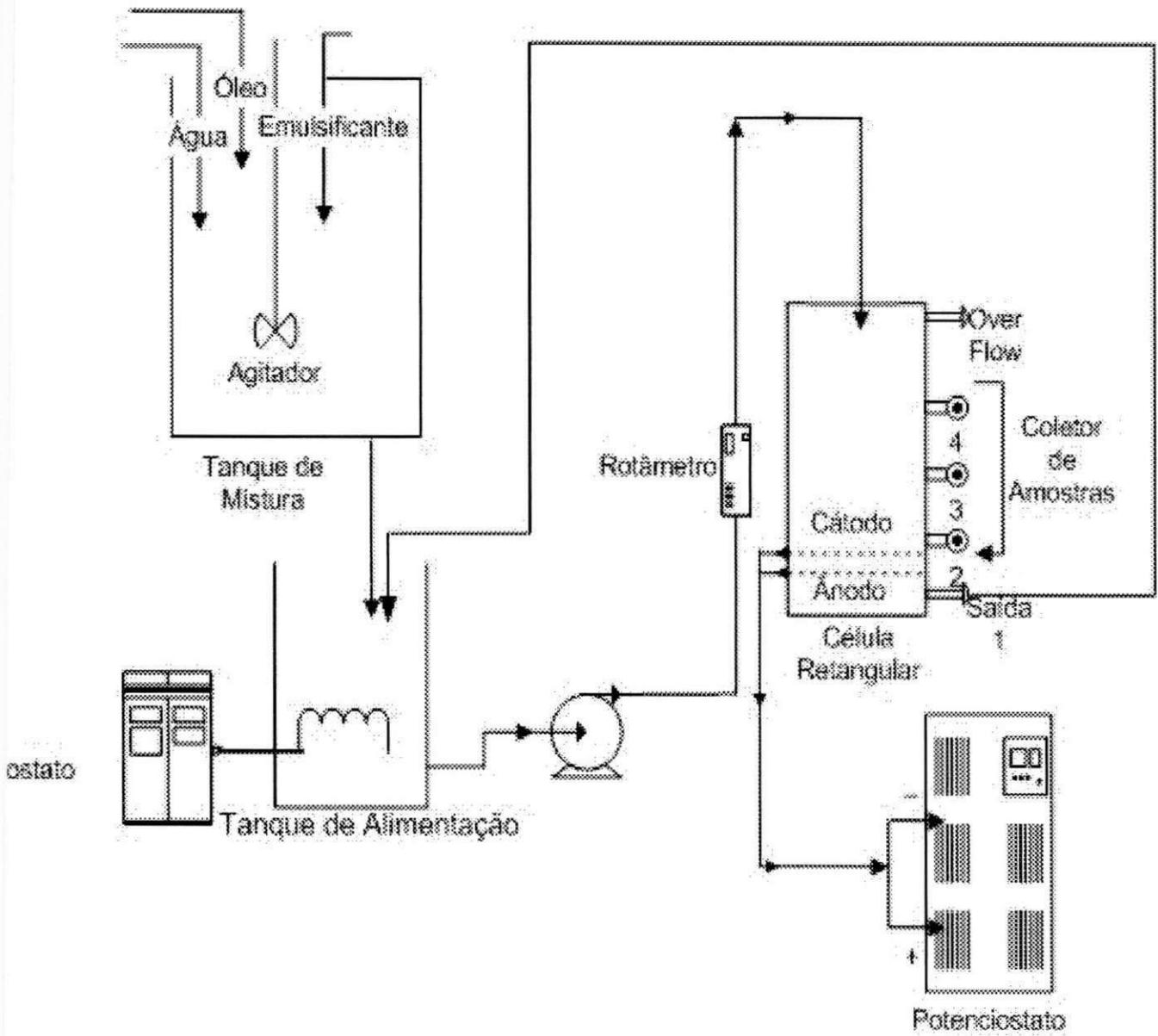


Figura 4.3.a – Diagrama esquemático do sistema completo em regime contínuo.

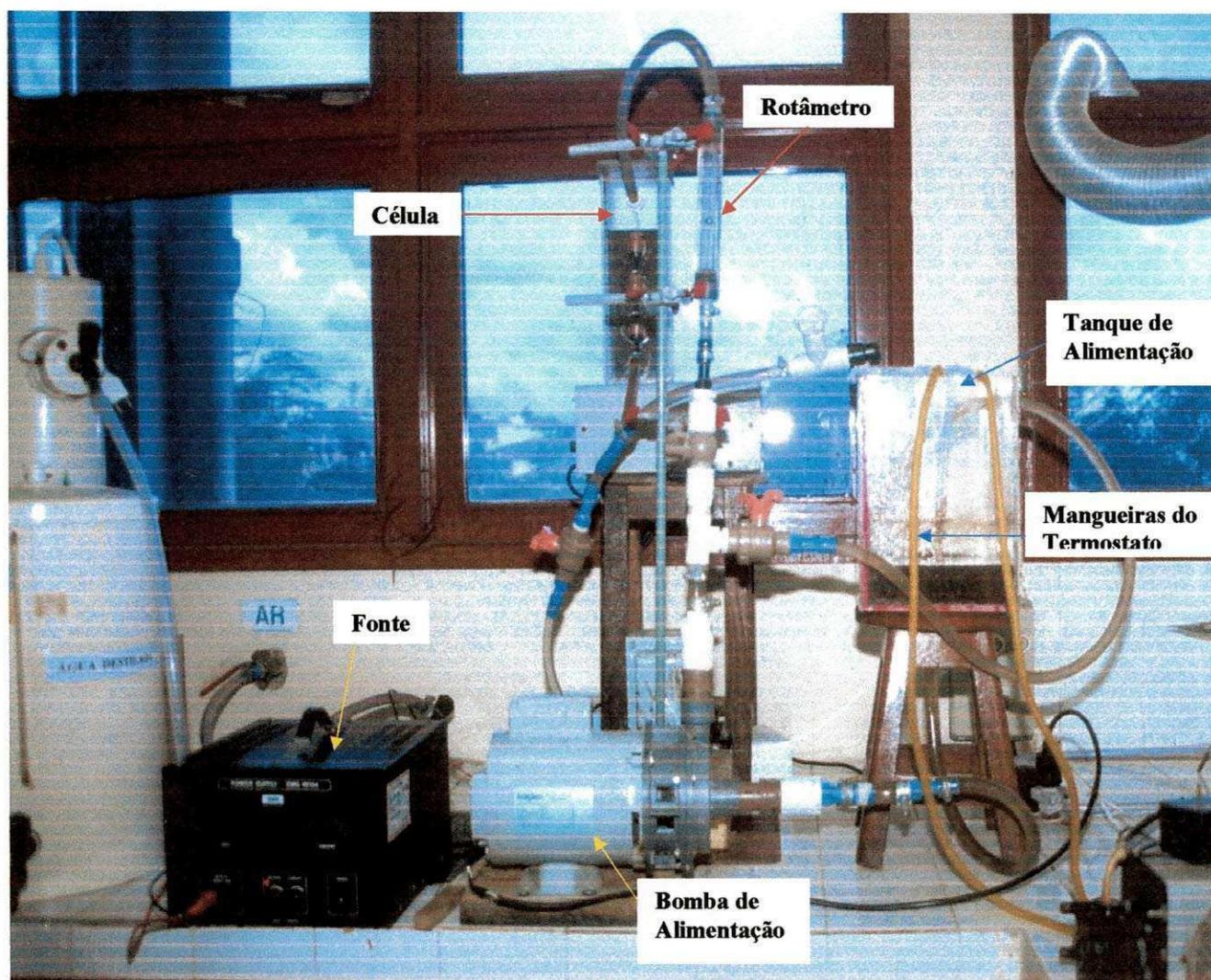


Figura 4.3.b – Visão geral do sistema experimental completo operando em regime contínuo.

4.2 – Preparação da Emulsão Sintética Óleo – Água

Para simular uma dispersão de óleo em água, foi utilizado Tween 20[®] (Monolaurato de Sorbitan Etoxilado 20 EO, com HLB igual a 16,7), um agente emulsificante, doado gentilmente pela OXITENO S.A. A concentração do emulsificante foi de 350 mg/L, produzindo assim uma emulsão estável, que não ultrapassou a concentração micelar crítica (CMC) (Hosny, 1996). O óleo diesel usado no experimento foi da PETROBRAS[®], cujas especificações estão apresentados na tabela 4.1. A emulsão óleo – água foi preparada sob uma vigorosa agitação, utilizando-se como meio cisalhante um homogeneizador IKA – WERK, modelo RW 20, na rotação de 300 rpm durante duas horas, com temperatura entre 35 – 40°C. O pH da emulsão foi ajustado a 4,5 (com a adição de algumas gotas de HCl) que, de acordo Hosny (1996), fornece as melhores condições para uma boa eficiência do processo. A concentração de NaCl adicionado na emulsão variou entre 15000 e 35000 ppm (mg/L) com o objetivo de simular a concentração do sal geralmente encontrada nas águas de plataformas. A figura 4.4 mostra o sistema utilizado para o preparo de uma emulsão óleo/água.

Na primeira etapa do processo, foi utilizado um agente floculante com objetivo de comparar posteriormente com o rendimento do processo de eletroflotação sem a utilização desse aditivo químico. Neste trabalho, o floculante usado foi um polieletrólito à base de sais de ferro (fabricado pela CLARIANT S.A.) e fornecido gentilmente pela PETROBRÁS[®].

O uso da emulsão sintética na primeira etapa do trabalho se deve as inúmeras dificuldades de conseguir amostras em quantidade suficiente para a realização de todos os experimentos necessários. Dessa maneira, após o término dessa primeira fase onde foi investigado as variáveis que influenciam no processo de eletroflotação, foi possível limitar o número de experimentos necessários e, conseqüentemente, dispor de efluente na quantidade suficiente para realizar a segunda etapa do trabalho.

Esta etapa consiste em se observar o efeito de duas variáveis: uma qualitativa (tipo de ânodo) e, outra quantitativa (a vazão volumétrica) dentro do processo de eletroflotação em uma célula operando com alimentação contínua.

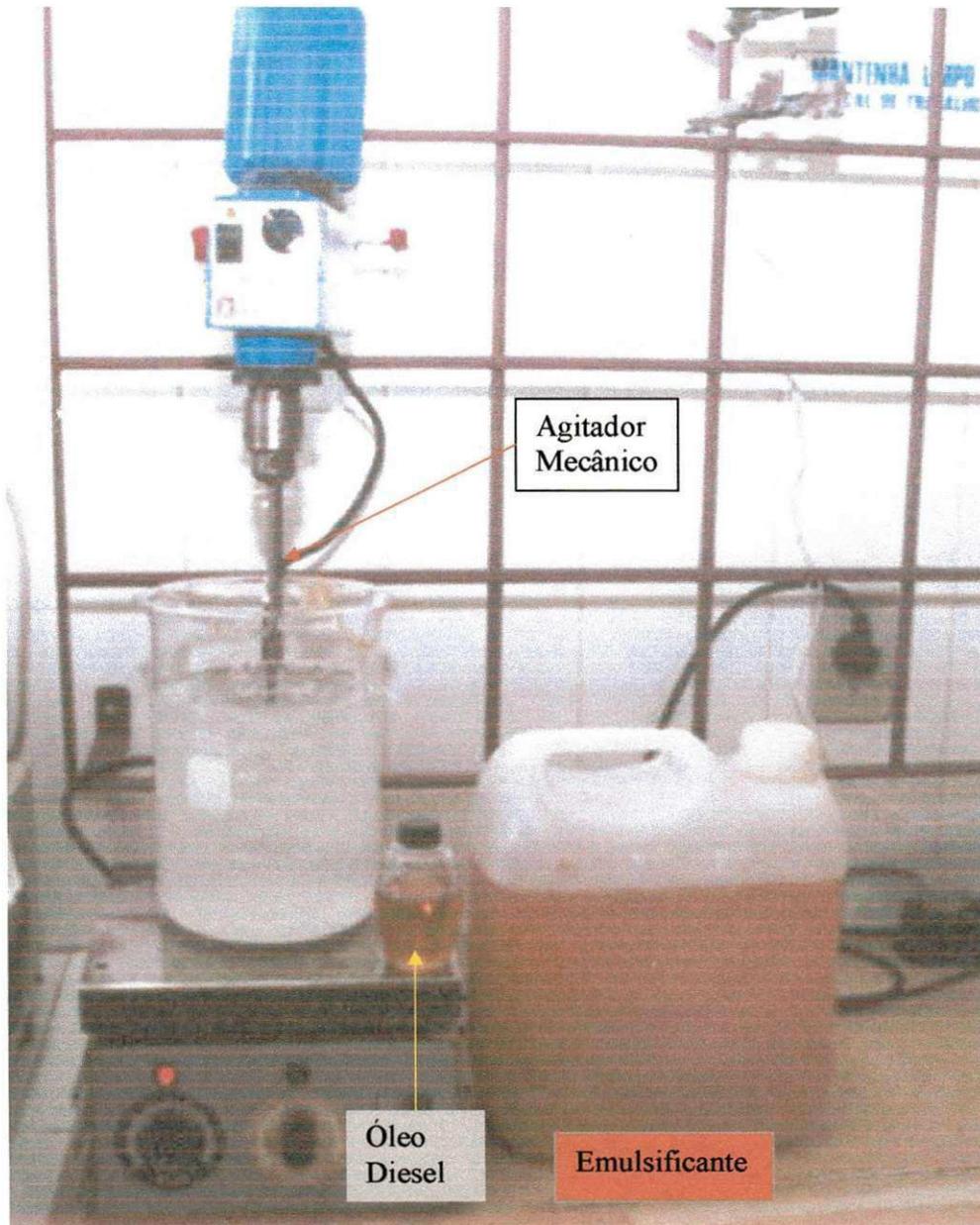


Figura 4.4 – Procedimento para preparação de uma emulsão sintética do tipo óleo/água

Tabela 4.1 – Especificações para Óleo Diesel Automotivo Comercial

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES	MÉTODO (ABNT)
APARÊNCIA			
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor ASTM*, máx.		3,0	MB-351
COMPOSIÇÃO			
Enxofre, máx.	% mín.	1,00	MB-902
VOLATILIDADE			
Ponto de fulgor, mín.	°C	60	MB-48
Densidade a 20/4°C	-	0,8200 a 0,8800	NBR-7148
FLUIDEZ			
Viscosidade a 40°C	CSt (mm ² /s)	1,600 - 6,000	NBR-10441
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	7,0 – 13,0	IP-309
CORROSÃO			
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C), máx.	-	2	MB-287
COMBUSTÃO			
Cinzas, máx.	% m/m	0,020	NBR-9842
CONTAMINANTES			
Água e sedimentos	% v/v	0,05	D-1796

Fonte: ANP, 2002.

*ASTM – Sociedade Americana para Materiais e Testes

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

Segundo o Standard Methods, 18^a Ed., 1992, na determinação de óleos e graxas, uma certa quantidade de substâncias não são quantificadas. Preferencialmente, grupos de substâncias com características físicas similares são determinadas por serem solúveis em um solvente orgânico. “Óleos e Graxas” são definidos como os vários compostos que se dissolvem neste tipo de solvente. Incluindo outros materiais extraídos por solvente em uma amostra acidificada (como compostos de enxofre, tinturas orgânicas e clorofila) e não volatilizados durante o teste. É importante entender que diferentes constituintes apresentam distintas características. O método gravimétrico é recomendável para lipídios e hidrocarbonetos minerais, mas somente aplicado a óleos com ponto de fulgor acima de 65°C.

Certos constituintes quantificados pela análise de óleos e graxas podem influenciar os sistemas de tratamento de efluentes. Se presentes em quantidades excessivas, podem interferir nos processos biológicos aeróbios ou anaeróbios e conduzem a um decréscimo da eficiência do tratamento. Quando descarregados em efluentes, estes podem originar filmes superficiais e depósitos. São conhecidos uma grande quantidade de óleos e graxas que merecem uma atenção especial quanto ao tratamento que deve ser empregado.

Na ausência de produtos industriais modificados, óleos e graxas são compostos primariamente de gordura animal ou vegetal e ainda de hidrocarbonetos do petróleo.

- ♦ Efeito da intensidade de corrente aplicada (0,3; 0,5; 0,8; 1,2; 2,4 e 3,6 A): uma das características da eletroflotação consiste na escolha adequada da intensidade de corrente para a produção de bolhas de tamanho ideal para a remoção desejada, mesmo sabendo que uma alta intensidade de corrente, acarretará em gasto excessivo de energia e, conseqüentemente, maior custo operacional. Desse modo, a faixa de valores investigados abrange valores mínimos para poder iniciar o tratamento até valores extremos;

- ♦ Efeito da concentração inicial de óleo na amostra (200, 300, 400, 500, 700 e 1050 ppm): A verificação do efeito da concentração inicial de óleo no efluente foi baseada nos teores reais de óleo comumente encontrados nas emulsões da indústria petroquímica.

- ♦ Efeito da concentração do agente floculante (4, 8, 16 e 32 ppm): esse insumo exerce um papel importante dentro do processo de remoção das partículas oleosas, pois é capaz de agrupar as gotículas e formar aglomerados maiores, prontos para a coalescência e posterior remoção. Desse modo, é importante saber até que ponto sua presença é relevante e até onde ele não comprometerá a qualidade do efluente tratado;

- ♦ Efeito da concentração de NaCl (salinidade) (15000; 20000; 25000; 30000 e 35000 ppm): o cloreto de sódio, juntamente com outros sais dissolvidos nos efluentes industriais, têm uma grande importância, pois além de aumentar a condutividade e diminuir a tensão da célula, também exerce efeito de diminuir o potencial zeta da solução, favorecendo os fenômenos de aglomeração. Verificar sua influência é muito significativo para fins de consumo energético.

Todos esses parâmetros foram analisados na célula operando em batelada utilizando-se como material eletródico o cátodo de aço inoxidável e o ânodo dimensionalmente estável, DSA[®] expandido. O tempo de eletrólise escolhido foi de 20 minutos porque em experimentos realizados no período de otimização, ficou constatado que em 40 minutos de operação era removido praticamente 99% do óleo na emulsão, e isso impossibilitava analisar os efeitos de qualquer uma das variáveis.

4.4.2 – Planejamento Experimental (operação em batelada)

O planejamento experimental é uma ferramenta investigativa de natureza estatística, que nos fornece respostas com relação a influência entre as variáveis que foram estudadas. Na maioria dos trabalhos encontrados na literatura pesquisada, os parâmetros são analisados em separado, ficando possível apenas verificar sua influência com todas as demais variáveis constantes. Aplicando um planejamento fatorial, se torna possível variar um número maior de grandezas e poder verificar a influência de cada uma delas dentro do processo, ou seja, observar as interações entre essas variáveis e seus efeitos sinérgicos.

Na primeira etapa do trabalho, o objetivo foi investigar o comportamento da célula de eletroflotação quando submetida a um regime estático de alimentação em batelada. O volume de efluente tratado foi de 1,5L para cada 20 minutos de eletrólise. A temperatura de trabalho manteve-se praticamente constante (em torno de 30°C, $\pm 2^\circ\text{C}$). O planejamento experimental escolhido para essa fase foi do tipo 2^4 , com três repetições no ponto central, totalizando 19 experimentos conforme mostra a Tabela 4.3. O planejamento 2^4 permite utilizar 4 variáveis independentes. As respostas fornecidas foram: a remoção do óleo (%) e o consumo energético (kWh/m^3). A Tabela 4.2 apresenta os valores codificados (-1, 0 e +1) e reais das variáveis estudadas. Os valores investigados seguem uma ordem representada pelo mínimo, máximo e uma média aritmética originando o ponto central (0).

Tabela 4.2 – Valores reais e codificados das variáveis estudadas (modo estático)

Variáveis	-1	0	+1
$C_{\text{óleo}}$ (ppm)	200	625	1050
$C_{\text{floculante}}$ (ppm)	4	18	32
I (A)	0,3	1,95	3,6
C_{sal} (ppm)	15000	25000	35000

As variáveis codificadas , $Y_{\text{óleo}}$, Y_{floc} , Y_{Cor} e Y_{sal} são definidas pelas equações 4.2, 4.3, 4.4 e 4.5, são geradas à partir da equação 4.1.

$$Y_{\text{Codif.}} = \frac{X_{\text{Descodif.}} - [(ValorMáx. + ValorMin.) / 2]}{[(ValorMáx. - ValorMin.) / 2]} \quad (4.1)$$

$$Y_{\text{óleo}} = (X_{\text{óleo}} - 625) / 425 \quad (4.2)$$

$$Y_{\text{floc}} = (X_{\text{floc}} - 18) / 14 \quad (4.3)$$

$$Y_{\text{Cor}} = (X_{\text{Cor}} - 1,95) / 1.65 \quad (4.4)$$

$$Y_{\text{sal}} = (X_{\text{sal}} - 25000) / 10000 \quad (4.5)$$

Tabela 4.3 – Matriz Planejamento fatorial completo 2^4 (célula de eletroflotação operando em batelada)

Experimentos	Variáveis				Respostas	
	$C_{\text{óleo}}$	$C_{\text{floculante}}$	I	C_{sal}	Remoção (%)	Consumo Energético (kWh/m ³)
1	-	-	-	-		
2	+	-	-	-		
3	-	+	-	-		
4	+	+	-	-		
5	-	-	+	-		
6	+	-	+	-		
7	-	+	+	-		
8	+	+	+	-		
9	-	-	-	+		
10	+	-	-	+		
11	-	+	-	+		
12	+	+	-	+		
13	-	-	+	+		
14	+	-	+	+		
15	-	+	+	+		
16	+	+	+	+		
17	0	0	0	0		
18	0	0	0	0		
19	0	0	0	0		

O Anexo A.1 exibe a matriz do planejamento fatorial 2^4 completo com todas as respostas fornecidas, inclusive os teores de óleos e graxas (TOG) das amostras tratadas com eletrodos de DSA.

4.4.3 – Planejamento Experimental (operação semi – contínua)

Após esse primeiro estudo realizado com uma emulsão sintética, fazia-se necessário investigar o comportamento da célula de eletroflotação numa situação dinâmica com alimentação contínua, semelhante às condições de uma estação de tratamento que recebe diariamente uma certa quantidade de efluente a ser purificado. Nessa nova etapa, a proposta foi fazer um planejamento experimental que envolvesse a análise de dois parâmetros relevantes dentro do regime de trabalho utilizado (um qualitativo e o outro quantitativo). Como a maioria das variáveis já tinham sido estudadas, restava investigar a vazão de alimentação (quantitativa) e o tipo de ânodo que poderia ser utilizado (DSA[®], ferro ou alumínio). As amostras que foram submetidas ao tratamento são da PETROBRAS (Pólo Industrial de Mossoró – RN). A análise de óleos e graxas na amostra bruta (efluente industrial), identificou uma concentração média de óleos e graxas de 377 ppm.

Alguns parâmetros como a temperatura, intensidade de corrente, o tempo de eletrólise, a salinidade e a concentração inicial de óleo foram mantidos constantes. O planejamento escolhido foi do tipo 2^2 com duas repetições para cada variável qualitativa (2^2 sem repetição no ponto central), totalizando 8 experimentos. A seqüência dos experimentos foi definida através de sorteio, objetivando assim uma aleatoriedade e, conseqüentemente minimizar os erros. A tabela 4.4 apresenta os valores codificados e reais das variáveis estudadas.

Tabela 4.4 – Valores reais e codificados das variáveis estudadas

Variáveis	-1	+1
Eletrodos	DSA [®]	Ferro
Vazão (L/min.)	0,2	0,4

Tabela 4.5 – Matriz Planejamento fatorial completo 2⁴ (célula de eletroflotação operando com alimentação semi – contínua)

EXPERIMENTOS (<i>sorteados</i>)	VARIÁVEIS	
	Vazão	Eletrodos
5	-	-
6	+	-
3	-	+
8	+	+
1	-	-
2	+	-
7	-	+
4	+	+

O Anexo A.2 exibe a matriz planejamento fatorial 2² completo com todas as respostas fornecidas, inclusive os teores de óleos e graxas (TOG) das amostras tratadas com eletrodos de Fe e DSA.

Capítulo 05 – Resultados e Discussões

5.0 – Resultados da 1ª etapa – operação em batelada - Planejamento Fatorial Completo 2⁴

A Tabela 5.1 apresenta a matriz de planejamento fatorial 2⁴ com os valores relativos das variáveis codificadas e reais (entre parênteses) e as respectivas respostas.

Tabela 5.1 – Matriz Planejamento Fatorial 2⁴ completa – célula de eletroflotação operando em batelada.

Experimentos	Parâmetros				Respostas	
	C _{óleo}	C _{floculante}	I	C _{sal}	Remoção (%)	Consumo Energético (kWh/m ³)
1	- (200)	- (4)	- (0,3)	- (15000)	75,0	0,2
2	+ (1050)	- (4)	- (0,3)	- (15000)	95,33	0,173
3	- (200)	+ (32)	- (0,3)	- (15000)	82,5	0,206
4	+ (1050)	+ (32)	- (0,3)	- (15000)	96,57	0,18
5	- (200)	- (4)	+ (3,6)	- (15000)	93,0	4,56
6	+ (1050)	- (4)	+ (3,6)	- (15000)	98,66	4,52
7	- (200)	+ (32)	+ (3,6)	- (15000)	93,5	4,52
8	+ (1050)	+ (32)	+ (3,6)	- (15000)	98,76	4,48
9	- (200)	- (4)	- (0,3)	+ (35000)	91,0	0,163
10	+ (1050)	- (4)	- (0,3)	+ (35000)	98,76	0,167
11	- (200)	+ (32)	- (0,3)	+ (35000)	92,0	0,167
12	+ (1050)	+ (32)	- (0,3)	+ (35000)	97,43	0,167
13	- (200)	- (4)	+ (3,6)	+ (35000)	96,0	3,36
14	+ (1050)	- (4)	+ (3,6)	+ (35000)	99,62	3,28
15	- (200)	+ (32)	+ (3,6)	+ (35000)	97,0	3,32
16	+ (1050)	+ (32)	+ (3,6)	+ (35000)	99,81	3,32
17	0 (625)	0 (18)	0 (1,95)	0 (25000)	99,04	1,54
18	0 (625)	0 (18)	0 (1,95)	0 (25000)	99,04	1,54
19	0 (625)	0 (18)	0 (1,95)	0 (25000)	99,20	1,517

* todos os experimentos tiveram uma duração de 20 minutos

O anexo A.1 apresenta a Tabela completa com todos os parâmetros ligados ao processo de eletroflotação, assim como também mostra os teores de óleos e graxas remanescentes no efluente tratado.

5.1 – Verificação dos Efeitos das variáveis independentes sobre as respostas

A avaliação quantitativa da influência das variáveis consideradas importantes sobre a resposta de interesse (remoção e consumo energético) do sistema foi realizada através do programa STATISTIC 5.0 e, utilizou-se da análise de variância (ANOVA), para a verificação estatística do modelo obtido através da regressão dos dados experimentais. Os dados da Análise da Variância (ANOVA) para as duas respostas desejadas estão na Tabela 5.2.

A partir das variáveis de entrada e das respostas (remoção e consumo energético) obtidas experimentalmente, com o programa STATISTIC Versão 5.0 foi possível calcular os seguintes parâmetros:

- ✦ Coeficiente de correlação: mede a associação linear existente entre duas variáveis;
- ✦ % variância explicada: é o parâmetro que indica o ajuste do modelo aos resultados experimentais;
- ✦ O teste F é utilizado para investigar se o modelo explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais, quando o valor de $F_{\text{calculado}}$ é quatro vezes maior que o valor de F_{tabelado} , o modelo empírico é considerado altamente preditivo.

Tabela 5.2 – Análise da Variância (ANOVA) para a remoção (%) do teor de óleos e graxas (TOG) e do consumo energético (kWh/m³) obtidos na célula de eletroflotação operando em batelada.

Análise Estatística	Remoção	Consumo Energético
% de variância explicada	87,42%	98,89%
Coef. de Correlação	0,935	0,9943
Teste F Calculado	5,56	70,11
Teste F Tabelado c/ 95% de confiança	3,35	3,35
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	1,66	20,93

De acordo com os dados da Tabela 5.2, o coeficiente de correlação entre as respostas observadas e os valores preditos pelo modelo estatístico de primeira ordem, ajustado aos dados da potência é de 0,99. O teste F, que verifica se o modelo explica uma quantidade significativa da variação nos dados obtidos pela simulação, observa-se que o valor de F é 20,93 vezes superior ao valor tabelado, a um nível de confiança de 95%, mostrando que a equação ajustada é estatisticamente significativa e útil para fins preditivos.

Em relação à eficiência de remoção do óleo, a equação ajustada apresenta um coeficiente de correlação de 0,935, enquanto o valor da qualidade do ajuste é de apenas 87,42%. O valor de F é 1,66 vezes superior ao F tabelado, o que demonstra que o modelo embora significativo não é útil para fins preditivos, de acordo com BOX e WETZ (1963).

Através da regressão dos dados experimentais, utilizando-se do programa STATISTIC 5.0 foi possível encontrar as equações codificadas para cada resposta. Estas equações estão apresentadas na Tabela 5.3. A partir dessas equações pode-se encontrar os valores das variáveis estudadas ($C_{Óleo}$, $C_{Floculante}$, I e C_{NaCl}) para qualquer valor que estiver dentro do limite de investigação do planejamento experimental ($X_{decodificado}$).

Tabela 5.3 – Equações codificadas da remoção (%) e do consumo energético (kWh/m³) – estático

Equações codificadas	
Remoção (%)	$\% = 94,85 + 4,06 C_{Óleo} + 0,64 C_{Floc.} + 2,98 I + 2,39 C_{NaCl} - 0,61 C_{Óleo} \cdot C_{Floc.} - 1,89 C_{Óleo} \cdot I - 1,60 C_{Óleo} \cdot C_{NaCl} - 0,41 C_{Floc.} \cdot I - 0,53 C_{Floc.} \cdot C_{NaCl} - 1,33 I \cdot C_{NaCl}$
Consumo Energético (kWh/m³)	$P = 1,97 - 0,13 C_{Óleo} - 0,0039 C_{Floc.} + 1,87 I - 0,31 C_{NaCl} - 0,0048 C_{Óleo} \cdot C_{Floc.} - 0,0069 C_{Óleo} \cdot I - 0,0036 C_{Óleo} \cdot C_{NaCl} - 0,0061 C_{Floc.} \cdot I + 0,0044 C_{Floc.} \cdot C_{NaCl} - 0,29 I \cdot C_{NaCl}$

OBS: valores significativos estão em negrito

Deve-se ressaltar que para as duas respostas estudadas: remoção e consumo energético, o percentual de variância explicada foi, respectivamente de 87,4% e 98,86%. Os valores do coeficiente de correlação 93,5% e 99,86% para remoção e consumo energético, respectivamente o que representa uma pequena margem de erro obtida entre os dados do modelo matemático e os experimentais. Além destas análises o programa nos fornece a equação codificada para cada resposta estudada, esta equação permite explorar ou prever a resposta do sistema para outros dados que estão dentro do limite de investigação experimental.

5.2 - Análise dos Efeitos – Processo em batelada

As figuras (5.1 e 5.2), e a tabela 5.4 apresentam um resumo dos efeitos das variáveis independentes $Y_{\text{óleo}}$, Y_{floc} , Y_{Cor} e Y_{sal} e das interações entre as mesmas, sobre as variáveis de resposta %R e P, para um modelo de primeira ordem com duas interações e com % de confiança de 95%.

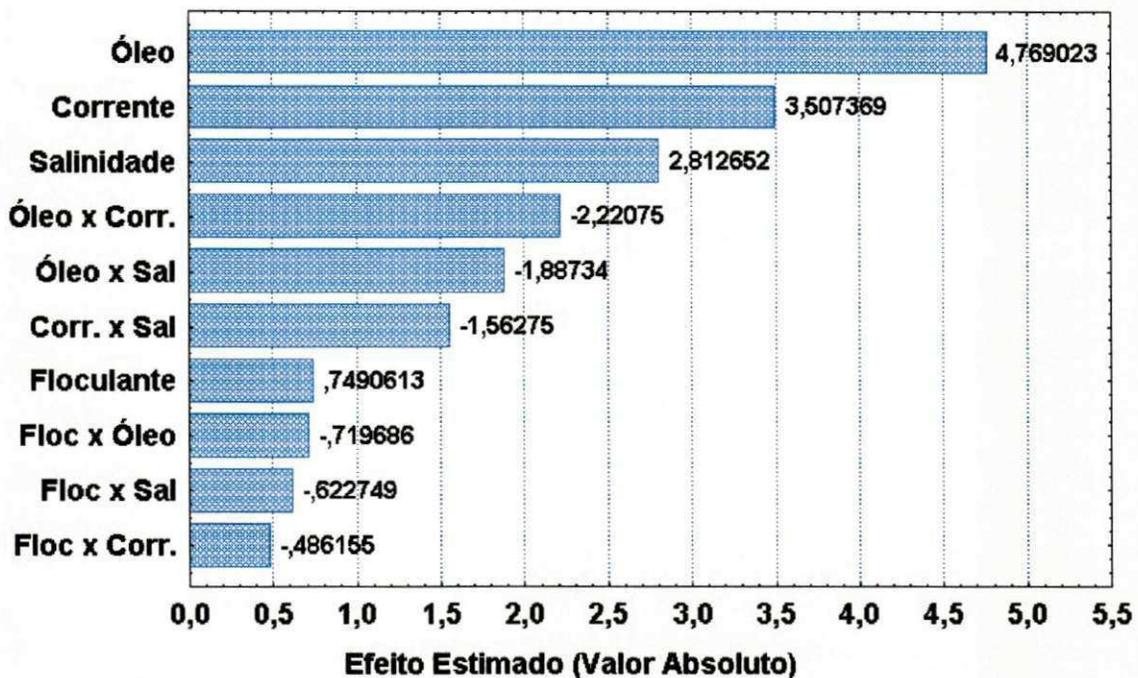


Figura 5.1 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interações sobre a resposta: remoção.

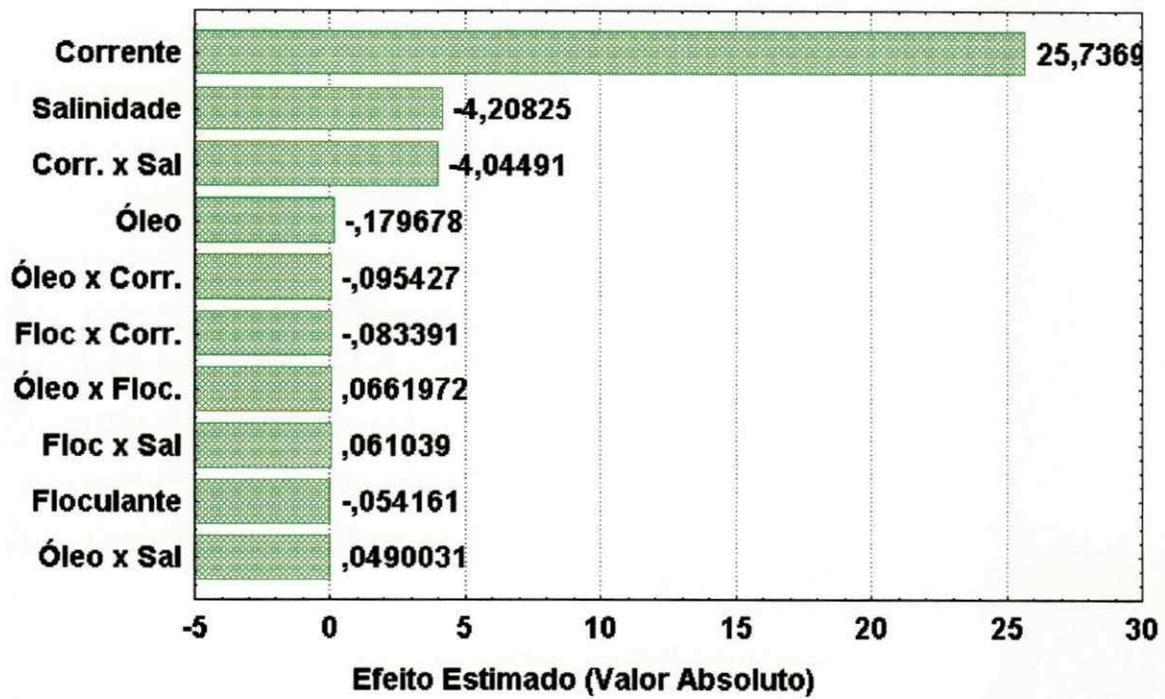


Figura 5.2 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interações sobre a resposta: consumo energético.

Tabela 5.4 - Estimativa dos efeitos para % Remoção e Potência para o processo de eletroflotação

Variáveis Independentes	R (%)	P (kWh/m ³)
Média	94,8405	1,96
Y_{óleo}	8,11	-0,02
Y_{floc}	1,27	-0,01
Y_{Cor}	5,97	3,74
Y_{sal}	4,78	-0,61
Y_{óleo} · Y_{floc}	1,22	0,01
Y_{óleo} · Y_{Cor}	3,78	-0,01
Y_{óleo} · Y_{sal}	3,21	0,01
Y_{floc} · Y_{Cor}	-0,83	-0,01
Y_{floc} · Y_{sal}	-1,06	0,01
Y_{Cor} · Y_{sal}	-2,66	-0,58

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.4, os efeitos significativos das variáveis independentes e de suas interações sobre as variáveis respostas analisadas, considerando o planejamento fatorial 2⁴, são as seguintes:

1 – Observa-se que a variável da concentração do floculante não apresenta nenhum efeito estatístico sobre as variáveis respostas avaliadas;

2 - Com relação ao % de remoção do óleo, as variáveis independentes Y_{óleo}, Y_{Cor} e Y_{sal} apresentam significâncias estatísticas dos efeitos principais;

3 - Além dos efeitos significativos principais da intensidade de corrente e da concentração do sal sobre a potência requerida, ainda é significativo o efeito de interação de 2^a ordem (Y_{Cor} · Y_{sal}).

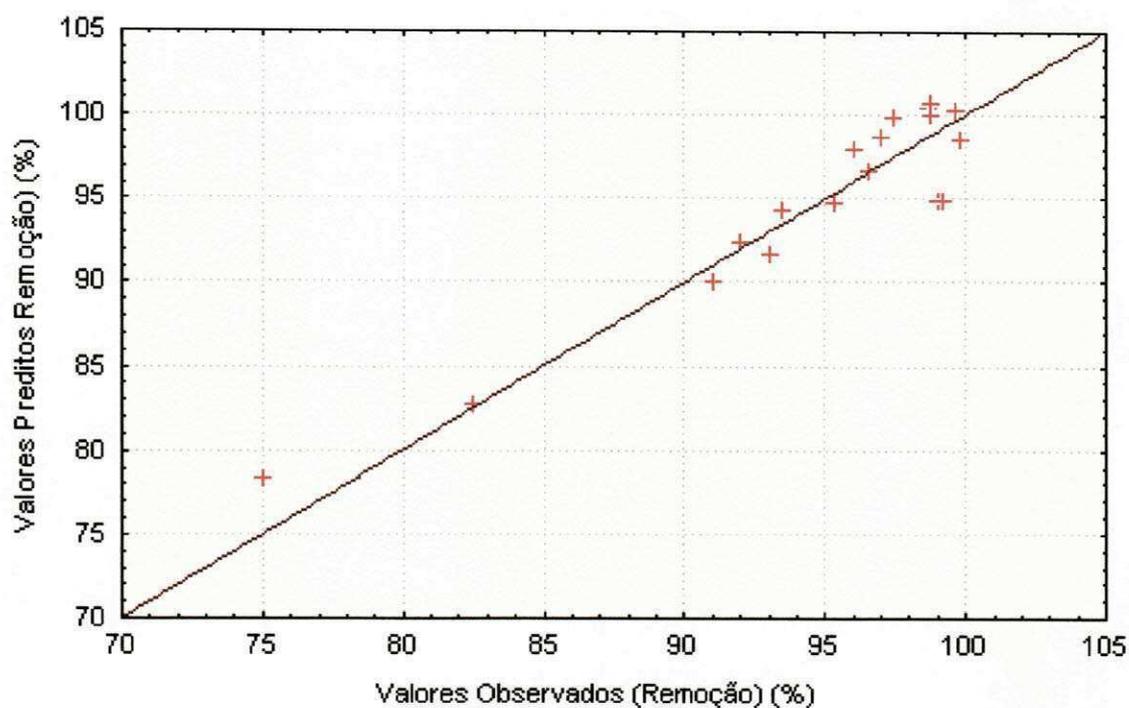


Figura 5.3 – Valores observados versus valores preditos para a resposta % de Remoção

A Figura 5.3 apresenta os pontos experimentais de %R em boa concordância com a reta dos valores previstos pelo modelo na região acima de 90% de remoção. Para valores menores que 90% pode-se verificar uma certa distorção do ajuste do modelo aos dados experimentais, onde a variância é de apenas 87,42 %.

De acordo com os resultados mostrados na Tabela 5.4 o modelo ajustado aos dados de potência energética requerida apresenta uma boa qualidade de ajuste (Figura 5.2). A regressão explicada 98,86% da variação total em torno da média em relação ao valor máximo explicável de 99,99%. O coeficiente de correlação é de 0,9942, o que significa que há um bom ajuste entre os valores observados e os valores preditos pela correlação. O valor de F obtido pelo modelo é quase 21 vezes superior ao F tabelado a um nível de confiança de 95%. O teste F garante, portanto, que para a potência consumida na remoção do óleo o modelo ajustado é estatisticamente significativo e preditivo.

A Figura 5.4 confirma que para todos as regiões estudadas o modelo ajustado aos dados de potência consumida apresenta boa qualidade de ajuste.

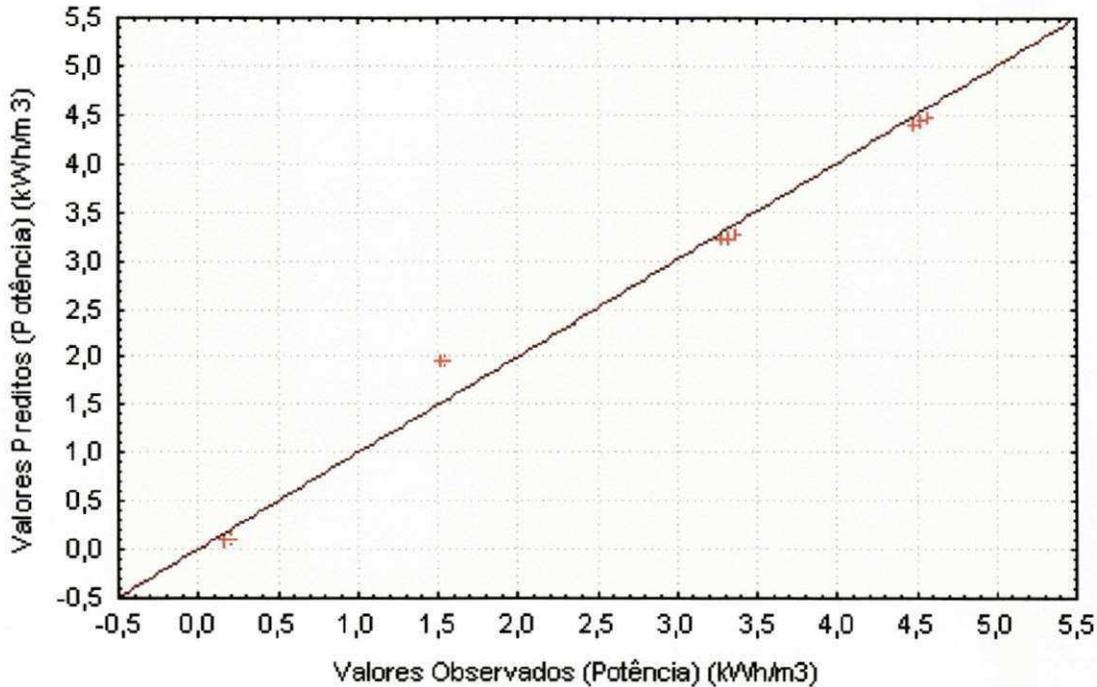


Figura 5.4 –Valores observados versus valores preditos na potência requerida

5.3 – Análise das Superfícies de Resposta – processo em batelada

A comparação dos valores de F tabelados com relação aos obtidos pelos modelos para a potência energética, garante que o modelo apresenta uma quantidade de variação devido ao modelo ajustado bem superior as variações não explicadas, mostrando que os valores experimentais são bem representados pelo modelo ajustado.

Verifica-se desta forma que o modelo é estatisticamente válido, sendo utilizado para gerar as superfícies de resposta. A seguir são apresentados os resultados (referentes à primeira etapa) em gráficos de análise de superfície fornecidos pelo programa STATISTICA 5.0.

5.3.1 – Análise das Superfícies de Resposta para a Eficiência de remoção do óleo

Nas **Figuras 5.5 a 5.10** são mostradas as superfícies de resposta para a eficiência de remoção do óleo durante o processo de eletroflotação, constituídas pelas combinações possíveis de variação de duas variáveis de composição, mantendo as outras duas no ponto central.

Inicialmente reescreve-se a Equação para facilitar a apresentação e discussão das superfícies de resposta.

$$\%R = 94,85 + 4,06 Y_{\text{óleo}} + 2,98 Y_{\text{Cor}} + 2,39 Y_{\text{sal}} \quad (5.1)$$

Deve-se levar em consideração na análise destas superfícies que a eficiência de remoção do óleo foi determinada a partir da coleta da amostra na alimentação acima dos eletrodos (Figura 4.1.), e depois essas amostras sofriam um processo de extração com o solvente tricloroetano e feito a leitura no espectrofotômetro, estando, pois sujeito a erros nas medidas. Entretanto, analisando-se o processo de eletroflotação, é evidente que a eficiência de remoção é função da quantidade de óleo que fica retido e a que se perde, agregado as paredes do reator. Deste modo, os efeitos principais das interações entre as variáveis independentes analisadas, sobre a eficiência de remoção, são de fundamental importância para explicar o comportamento a partir das superfícies de resposta.

A Figura 5.5 ilustra os efeitos das concentrações do floculante e do óleo na eficiência de remoção do óleo, quando as concentrações do sal e a intensidade de corrente são mantidas no ponto central. Confirma-se, portanto, o efeito positivo e significativo da concentração do óleo e, por outro lado, menos representativo da concentração do floculante, identificado na Tabela 5.4.

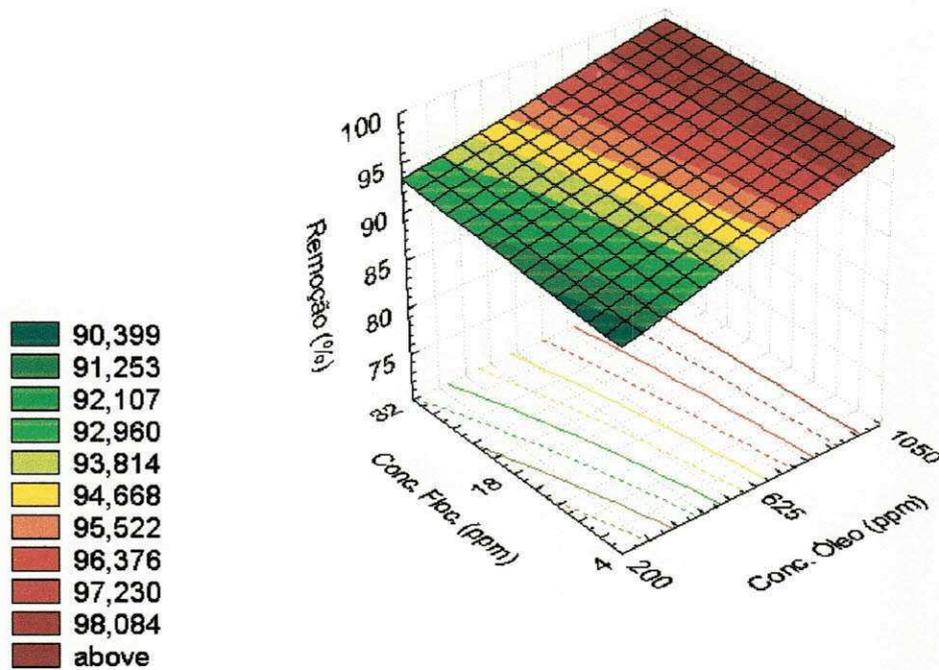


Figura 5.5 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{Floc} e $X_{óleo}$ para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{cor} = 1,95$ A.

A concentração do óleo em seu valor máximo (1050ppm) disponibiliza uma maior área de contato entre suas gotas e o floculante, que acentua o efeito de agregação, formando aglomerados maiores e mais susceptíveis ao contato das bolhas de gás. O valor da eficiência de remoção do óleo é mais afetado por sua concentração inicial do que a variação de concentração do floculante. Verifica-se que a região que apresenta maior eficiência encontra-se na faixa de alta concentração de óleo. Para elevadas concentrações de óleo, a eficiência de remoção praticamente não é afetada pela variação da concentração do floculante, enquanto para valores intermediários (ponto central) aumenta de 94,67% para 96,37%, quando a concentração do floculante passa de um mínimo de 4 ppm para um máximo de 32 ppm. No nível mínimo de concentração do óleo, a eficiência de remoção aumenta de 90,39% para 92,96%.

Para uma variação da concentração do óleo de 200 ppm a 1050 ppm a eficiência de remoção passa, respectivamente, de 90,39 até 98% e de 92,10 até 98%. Estes resultados condizem com o importante efeito da concentração do óleo de acordo com a Equação 5.1 e Tabela 5.4.

De acordo com a superfície de resposta ilustrada na Figura 5.6, percebe-se que quando a concentração do óleo é 200 ppm, a remoção é fortemente influenciada pela intensidade de corrente. Neste caso, a intensidade de corrente precisa ser mais intensa para poder provocar a ruptura das ligações das gotas de óleo emulsificadas em um maior volume de dispersante. Entretanto, quando a concentração do óleo passa a 1050 ppm, a ruptura se torna mais fácil mesmo em correntes modestas (0,3 A) devido à existência de uma superfície reacional maior para o contato bolha de gás – partícula de óleo.

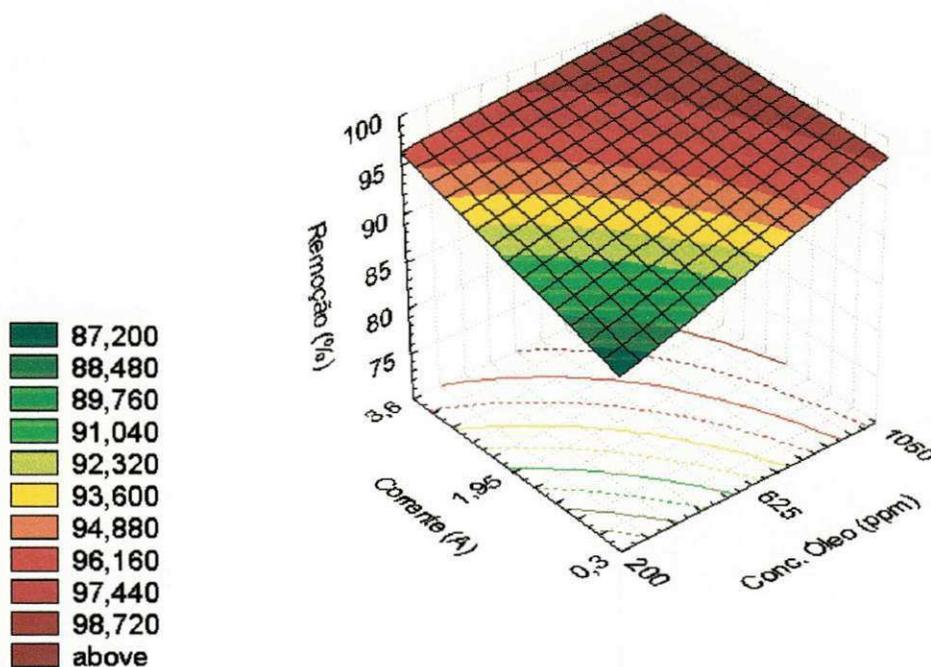


Figura 5.6 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e $X_{óleo}$ para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{Floc} = 18$ ppm.

O efeito do aumento da força iônica (Al – Shamrani et al, 2002) provocada pelo NaCl é bem significativo a baixas concentrações de óleo, porém a 1050 ppm o efeito da salinidade pouco influencia na taxa de óleo removido (Figura 5.7). No entanto, para baixas concentrações de óleo, próximo ao limite mínimo de 200 ppm há um aumento na eficiência em torno de 87,96 % para 95%. Já no limite do ponto central da concentração do óleo a eficiência de remoção passa de 93,83 a 98,53% quando a concentração de sal passa de 15000 ppm a 35000 ppm. Segundo Hosny (1992), o NaCl reduz o tamanho das bolhas (especialmente as de hidrogênio) aumentando a remoção, pois as menores gotas de óleo podem ser capturadas.

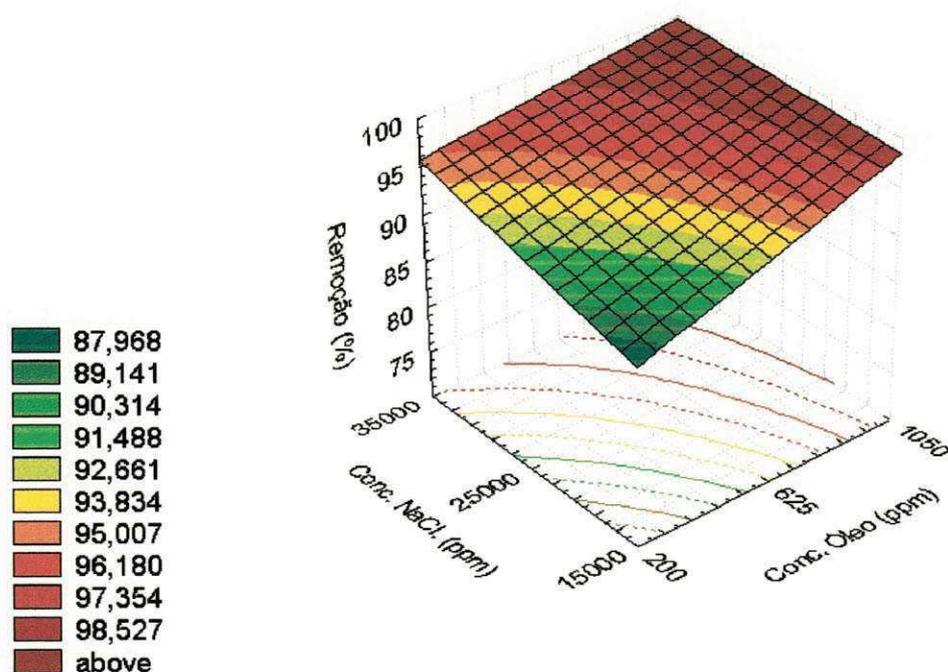


Figura 5.7 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{sal} e $X_{óleo}$ para $X_{cor} = 1,95$ A e $X_{Floc} = 18$ ppm.

A Figura 5.8 ilustra os efeitos da concentração do floculante e a intensidade de corrente na eficiência de remoção, quando as concentrações de óleo e do sal são mantidas no ponto central. A intensidade de corrente exerce uma influência na remoção de óleo em toda a faixa investigada. Seu aumento intensifica a geração de bolhas de H_2 , O_2 e Cl_2 e não é dependente da concentração do floculante. Confirma-se o efeito positivo da intensidade de corrente identificado na Tabela 5.4. Apresentando uma variação sensível do valor de eficiência de remoção de 91,47% a 97,40% para valores mínimos da concentração do floculante em torno de 4 ppm. O valor da eficiência de remoção é pouco sensível à variação da concentração do floculante para valores mínimos de intensidade de corrente e pouco sensível para valores máximos da intensidade de corrente.

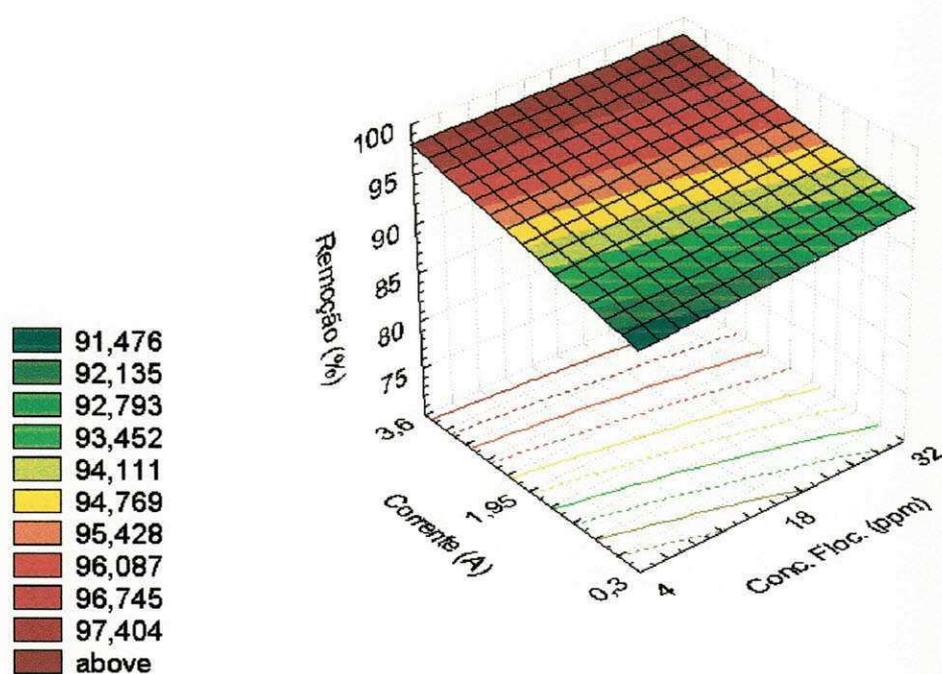


Figura 5.8 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e X_{Floc} para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{óleo} = 625$ ppm.

A Figura 5.9, mostra a variação da eficiência de remoção do óleo em função da variação das concentrações do sal e do floculante com a intensidade de corrente e concentração do óleo no ponto central. Pode-se confirmar a influência positiva da concentração do sal conforme mostra o efeito individual na Tabela 5.4. A remoção de óleo é uma função do aumento da salinidade, pois o aumento da força iônica reduz a espessura da dupla camada elétrica, propiciando assim a aglomeração das gotas e, seu contato com as bolhas geradas eletroliticamente. Segundo Al – Shamrani et al (2002), o aumento da força iônica é responsável pela diminuição da repulsão entre as partículas do polieletrólito, facilitando a atração e floculação. Esse efeito pode ser notado quando a salinidade é de 35000 ppm e a remoção é na faixa 96,8% para qualquer concentração de floculante.

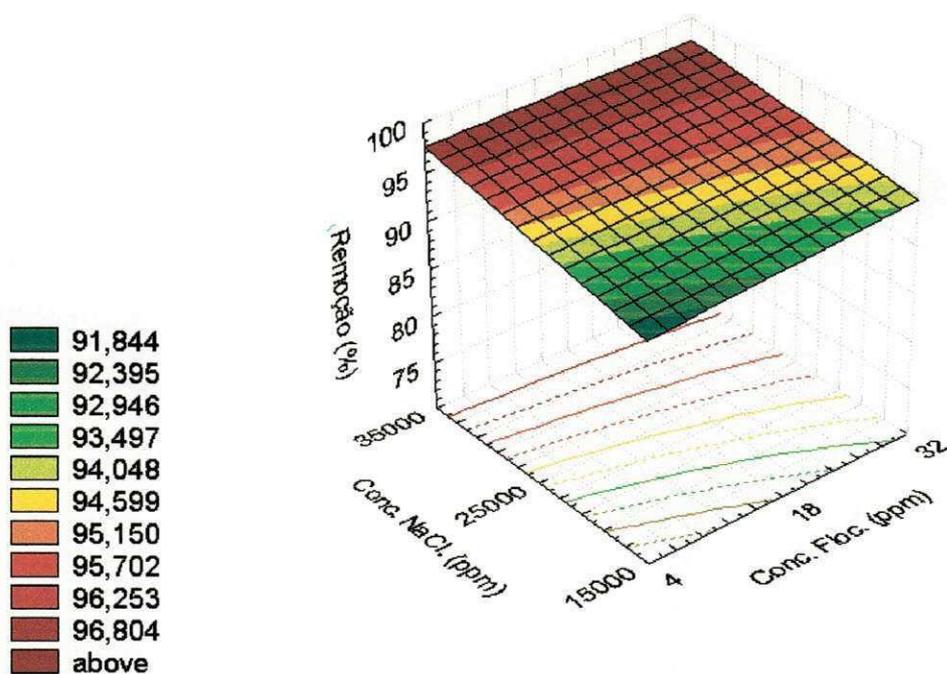


Figura 5.9 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{sal} e X_{Floc} para $X_{cor} = 1,95$ A e $X_{óleo} = 625$ ppm.

A Figura 5.10 mostra que, quando as concentrações do óleo e do floculante se encontram no ponto central, as influências da concentração do sal e da intensidade de corrente são positivas, conforme Tabela 5.4. O efeito sinérgico da intensidade de corrente e da salinidade é muito significativo, isso porque enquanto a corrente favorece a geração de bolhas de tamanho ideal, o NaCl fornece condutividade suficiente para a quebra dos enlaces na emulsão e a aglomeração das gotas de óleo para o contato com as bolhas ascendentes.

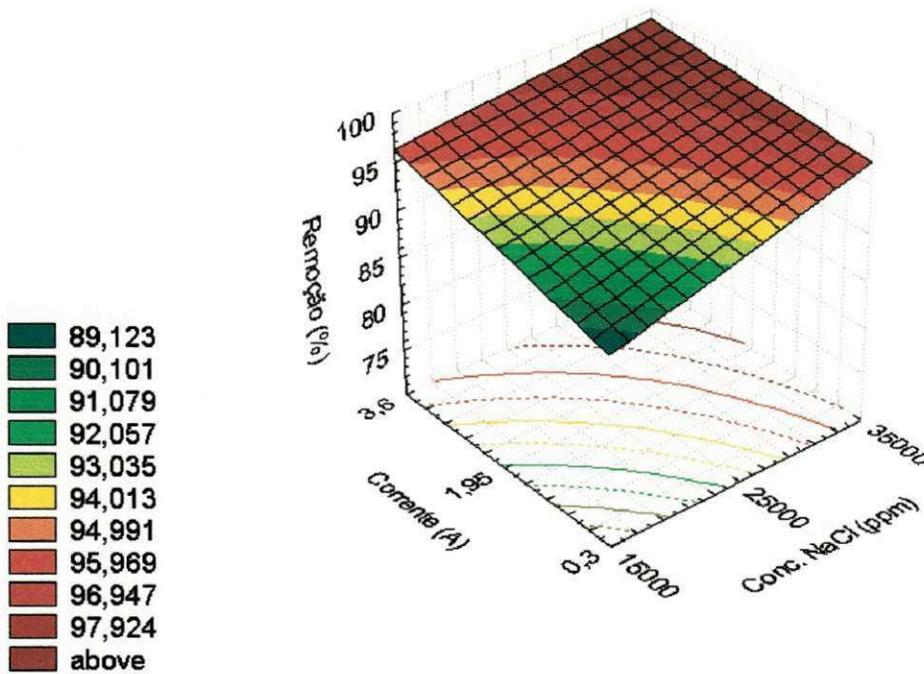


Figura 5.10 – Superfície de resposta da eficiência de remoção do óleo (%) em função de X_{cor} e X_{sal} para $X_{óleo} = 625$ ppm e $X_{Floc} = 18$ ppm.

5.3.2 – Análise das Superfícies de Resposta para a Potência

Nas Figuras 5.11 a 5.16 são mostradas as superfícies de resposta para P (kWh/m³), construídas para todas as combinações possíveis de variação de duas variáveis independentes, mantendo as outras duas fixadas no ponto central. Para facilitar a análise das superfícies de respostas da potência, reescreve-se a Equação 5.6.

$$P = 1,97 + 1,87Y_{Cor} - 0,30Y_{sal} - 0,29Y_{Cor}Y_{sal} \quad (5.6)$$

Existe uma pequena influência da concentração do óleo e do floculante sobre o consumo de energia no processo de eletroflotação quando as concentrações de sal e intensidade de corrente são mantidas no ponto central, conforme mostra a superfície de resposta ilustrada na Figura 5.11. Este resultado pode ser confirmado pelos efeitos encontrados na Tabela 5.4, observa-se que a variação máxima é entre 1,99 a 1,96 kWh/m³, qualquer que seja a interação entre as variáveis estudadas. Nota-se, porém, que a concentração do floculante no valor máximo diminui o consumo energético de 1,97 (zona amarela) a 1,957 kWh/m³. Tal fenômeno é explicado pelo simples fato de que o agente floculante é um eletrólito e, mesmo que timidamente, contribui para a diminuição da tensão da célula. É interessante notar que em toda faixa onde a concentração de óleo é máxima (1050 ppm), o consumo energético está em torno de 1,96 kWh/m³ (zona verde). Era de se esperar que essa faixa fosse a de maior consumo, pois quanto maior a concentração de óleo, maior será o caráter apolar do meio e, conseqüentemente isso acarretaria em um maior consumo energético para vencer a barreira hidrocarbônica do óleo a fim de desestabilizar a emulsão. Porém, para a menor concentração de óleo estar na faixa de maior consumo energético (zona vermelha) é o fato de que como existe menos óleo por volume de dispersante, a emulsão se torna mais estável e o agente emulsificante atua de maneira mais efetiva, dificultando a ação das bolhas e do eletrólito suporte.

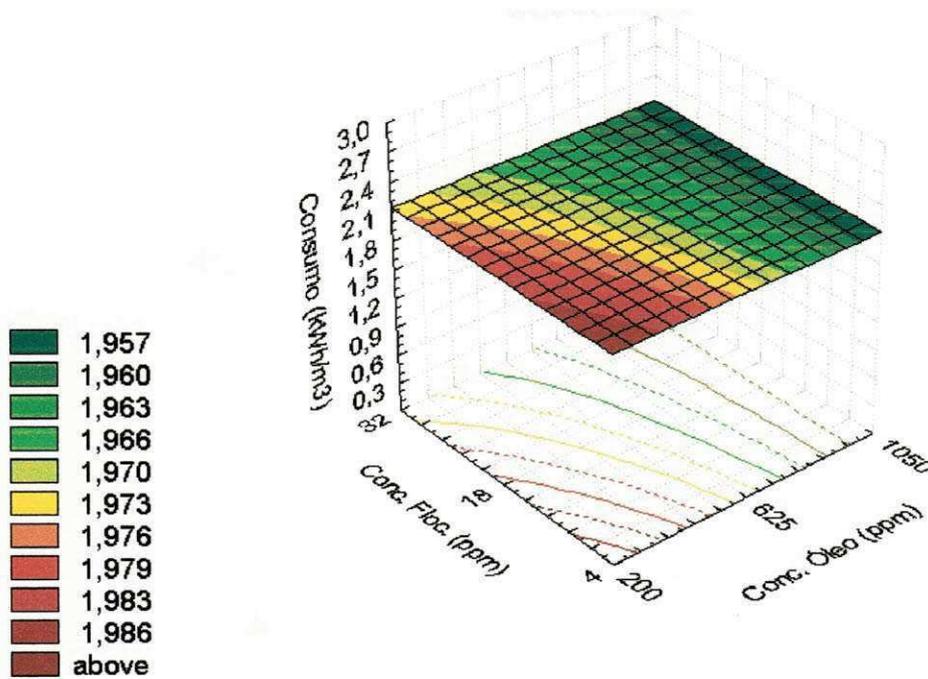


Figura 5.11 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{Floc} e $X_{\text{óleo}}$ para $X_{\text{cor}} = 1,95A$ e $X_{\text{sal}} = 25000$ ppm.

Conforme mostra a Figura 5.12 e de acordo com os efeitos ilustrados na Tabela 5.4, não há influência significativa da concentração do óleo sobre o consumo elétrico quando as concentrações do floculante e a intensidade de corrente encontram-se no ponto central. Pode-se então dizer que o aumento da cadeia hidrocarbônica e dos grupos apolares não exercem uma grande barreira para a transferência de cargas e a quebra dos enlaces químicos no processo de eletroflotação. Para uma variação máxima de concentração do sal de 15.000 ppm a 35.000 ppm, a potência consumida passou de 2,23 a 1,7 kWh/m^3 . Esse efeito significativo era esperado pelo fato da contribuição eletrostática que o eletrólito suporte fornece ao processo, oferecendo condutividade necessária para vencer a resistência e ao mesmo tempo facilitando o contato entre as partículas no seio da solução.

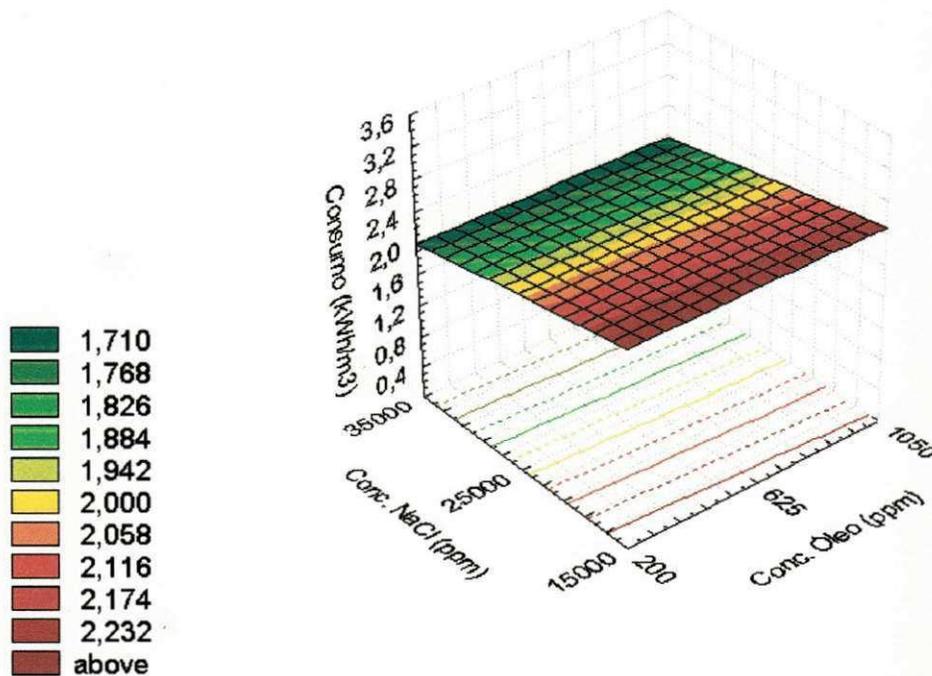


Figura 5.12 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e $X_{\text{óleo}}$ para $X_{\text{cor}} = 1,95 \text{ A}$ e $X_{\text{Floc}} = 18 \text{ ppm}$.

Pode-se observar na Figura 5.13 que não há qualquer influência da concentração do floculante sobre o consumo elétrico quando a concentração do óleo e a intensidade de corrente encontram-se no ponto central, para qualquer nível de concentração do sal compreendido entre os limites máximo e mínimo experimentais, diferente da figura 5.11, onde o agente floculante exerceu um efeito negativo no consumo energético quando estava variando junto com a concentração do óleo. Isso mostra que frente a um eletrólito forte como o NaCl a ação do agente floculante foi mascarada e se mostrou apenas como um coadjuvante dentro do processo. Dessa maneira, a variação do consumo de energia, se deve exclusivamente à concentração de sal na emulsão, passando de 2,22 a $1,72 \text{ kWh/m}^3$.

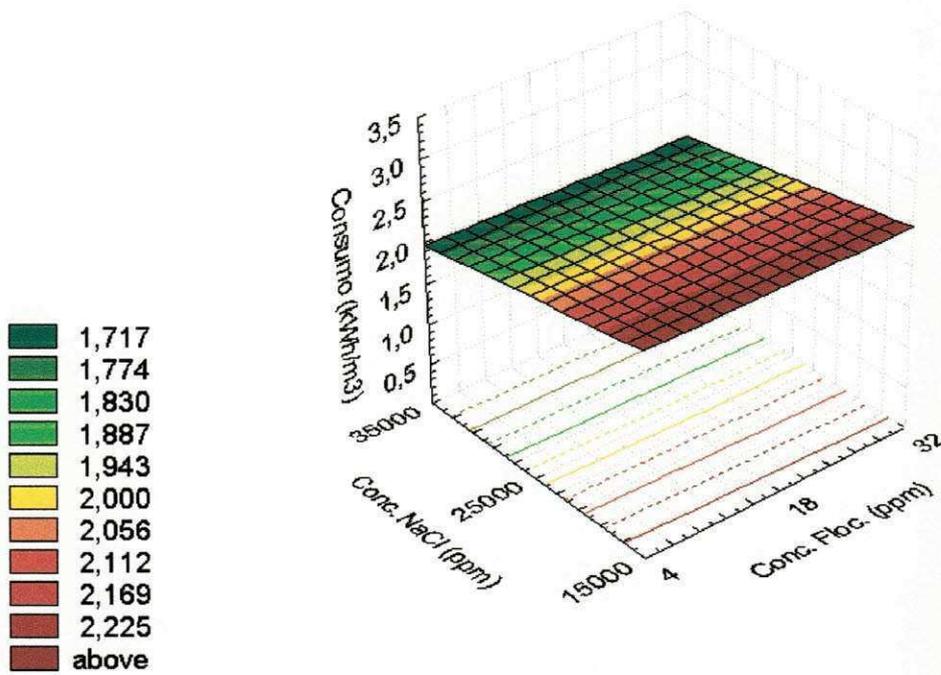


Figura 5.13 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e X_{Floc} para $X_{\text{cor}} = 1,95$ e $X_{\text{óleo}} = 625$ ppm .

É observado na Figura 5.14 que, para qualquer nível de intensidade de corrente compreendido entre os limites máximos e mínimos conduzidos no experimento, a concentração de óleo não influencia no consumo energético, seguindo um comportamento semelhante aquele apresentado na figura 5.12. Vale ressaltar a grande diferença no consumo energético das figuras 5.12 e 5.14.

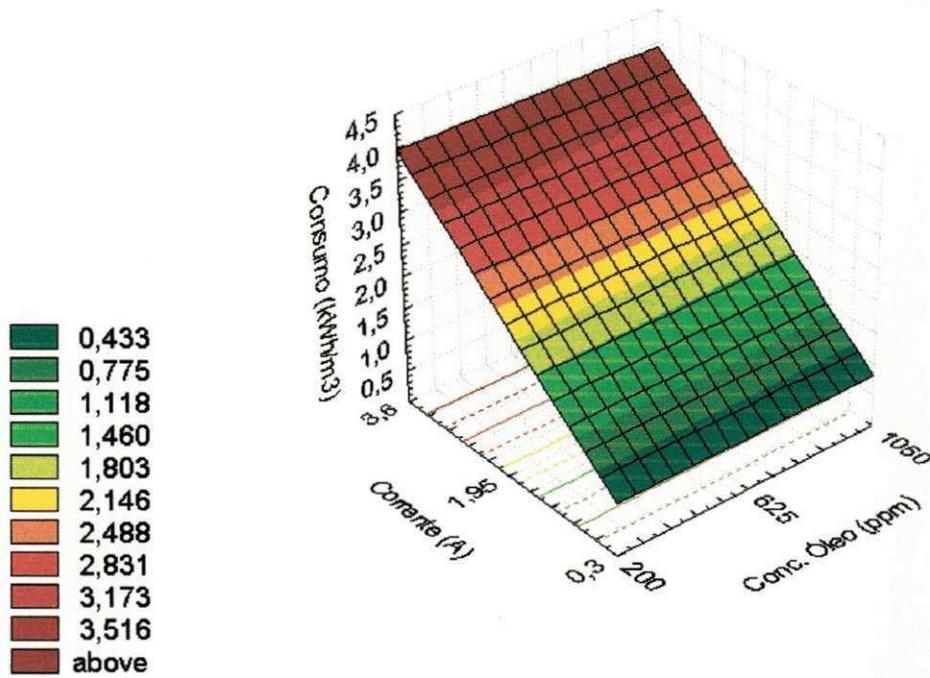


Figura 5.14 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m³ em função de X_{cor} e $X_{óleo}$ para $X_{sal} = 25000$ ppm e $X_{Floc} = 18$ ppm.

Vê-se que o consumo energético é independente da concentração do floculante (figura 5.15), e apenas segue uma variação quase linear, seguindo a intensidade de corrente.

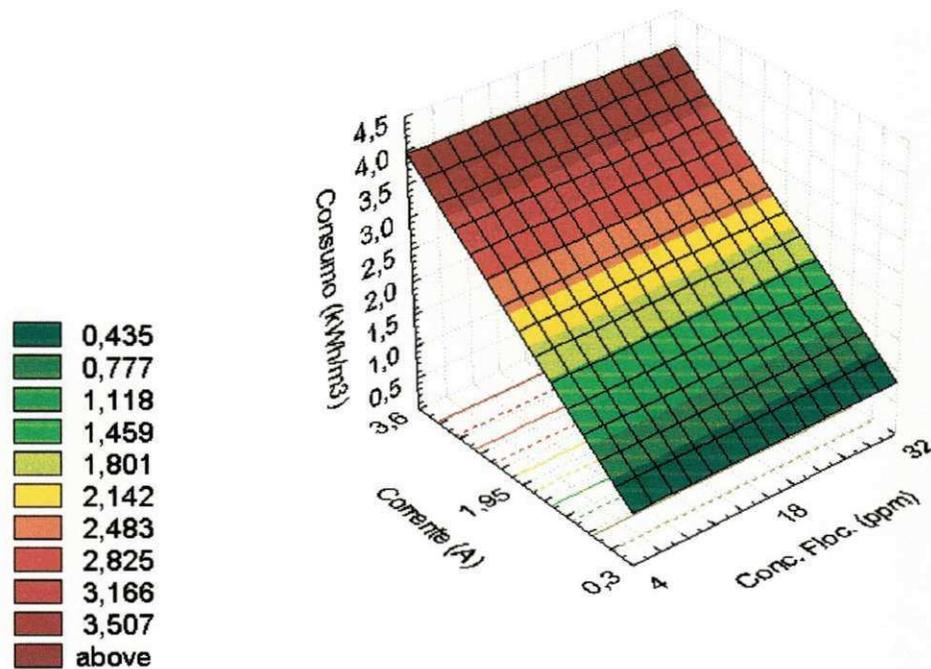


Figura 5.15 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{cor} e X_{Floc} para $X_{\text{sal}} = 25000$ ppm e $X_{\text{óleo}} = 625$ ppm .

A Figura 5.16 ilustra os efeitos da concentração do sal e da intensidade de corrente no consumo energético do processo de eletroflotação, quando as concentrações do óleo e do floculante são mantidas no ponto central. Confirma-se o efeito negativo da concentração do sal e positivo da intensidade de corrente identificado na Tabela 5.4. O valor do consumo energético é bem susceptível à variação de intensidade de corrente. Para baixos valores de intensidade de corrente, o consumo energético praticamente não é afetado pela variável de concentração do sal, enquanto que para teores intermediários (ponto central) da intensidade de corrente, o consumo torna-se sensível a concentração do sal, mantendo o efeito negativo da interação entre $X_{\text{Cor}} \cdot X_{\text{sal}}$ no consumo.

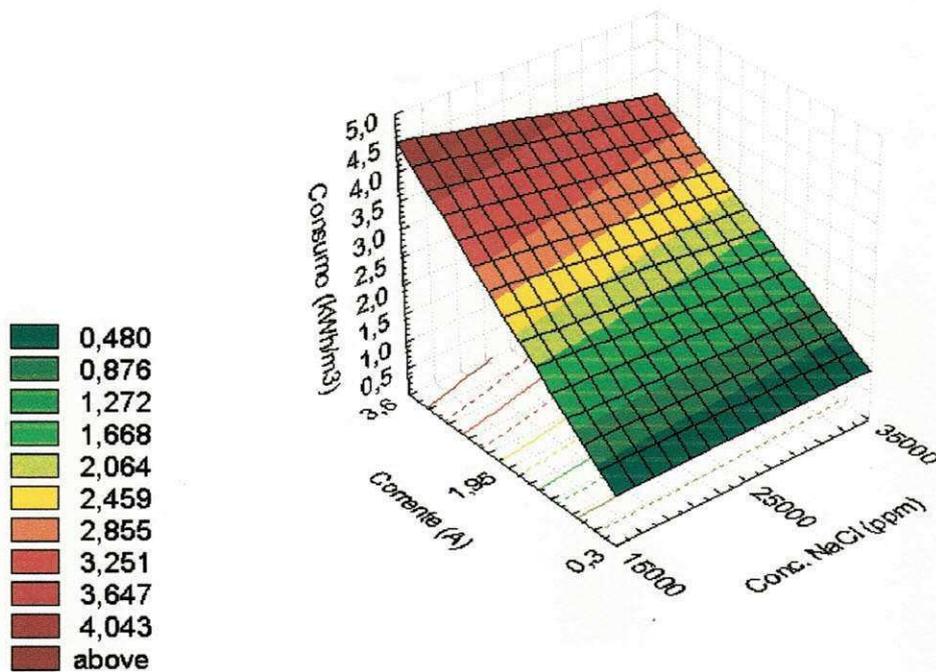


Figura 5.16 – Superfície de resposta do consumo de energia em kWh/m^3 em função de X_{sal} e X_{cor} para $X_{\text{Floc}} = 18$ ppm e $X_{\text{óleo}} = 625$ ppm.

Para uma concentração de sal em torno do valor mínimo, o consumo energético varia de 0,48 a $4,5 \text{ kWh/m}^3$ tendo a intensidade de corrente variado de 0,3 a 3,6 A. Para uma concentração de sal em torno do valor máximo, o consumo varia de 0,48 a $3,25 \text{ kWh/m}^3$ entre a variação mínima e máxima da intensidade de corrente. O mesmo efeito foi também identificado por Chen et al (2002).

Essa redução do consumo energético em torno dos valores mínimo e máximo é uma confirmação de que é possível minimizar o consumo de energia dentro do processo de eletroflotação, isso porque a maioria dos efluentes possui alta salinidade, e mesmo assim, a adição de sal não implicará em gastos excessivos, pois é um insumo abundante e de baixo valor econômico. Além disso, a adição de NaCl favorece a produção de hipoclorito de sódio (NaClO) que é um ótimo agente bactericida e oxidante.

Hosny (1992), utilizando uma concentração de sal de aproximadamente 39000 ppm, relatou ter encontrado um consumo energético de 2,66 kWh/m³ aplicando uma intensidade de corrente de 1,2 A, em uma célula de eletroflotação com ânodos de chumbo.

5.4 – Resultados da 2^a etapa – operação semi-contínua - Planejamento Fatorial Completo 2²

A Tabela 5.5 apresenta a matriz de planejamento fatorial 2² com os valores das variáveis codificadas e reais (entre parênteses) e as respectivas respostas.

Tabela 5.5 – Matriz Planejamento fatorial completo 2² (célula de eletroflotação operando com alimentação contínua)

EXPERIMENTOS (sorteados)	VARIÁVEIS		RESPOSTAS	
	Vazão	Eletrodos	Remoção (%)	Consumo (kWh/m ³)
5	- (0,2)	- (DSA)	33	91,24
6	+ (0,4)	- (DSA)	39	89,65
3	- (0,2)	+ (Fe)	9	97,61
8	+ (0,4)	+ (Fe)	19	94,96
1	- (0,2)	- (DSA)	37	90,18
2	+ (0,4)	- (DSA)	41	89,12
7	- (0,2)	+ (Fe)	11	97,08
4	+ (0,4)	+ (Fe)	16	95,76

A Tabela 5.6. apresenta os parâmetros operacionais utilizados na execução dos experimentos dessa etapa.

Tabela 5.6 – Condições experimentais dos testes em regime contínuo

Temperatura (°C)	35
Tempo de Eletrólise (min.)	30
Intensidade de corrente (A)	1,2
Salinidade (C_{NaCl}), (ppm)	35000
CÓleo Inicial (ppm)	≈ 377
pH do efluente	≈ 4,5
Volume tratado (L)	3 L
Tempo de Residência (min.)	3,75 min. (p/ Q = 0,4 L/min.)
	7,5 min. (p/ Q = 0,2 L/min.)

5.5 – Verificação dos efeitos das variáveis independentes sobre as respostas

Os dados da Análise da Variância (ANOVA) para as duas respostas desejadas estão na Tabela 5.7

Tabela 5.7 – Análise da Variância (ANOVA) para a remoção (%) do teor de óleos e graxas (TOG) e do consumo energético (kWh/m³) obtidos na célula de eletroflotação operando em modo contínuo.

Análise Estatística	Remoção	Consumo Energético
% de variância explicada	98,82%	99,71%
Coef. de Correlação	0,994	0,998
Teste F Calculado	112	469,19
Teste F Tabelado c/ 95% de confiança	6,59	6,59
F _{Calculado} /F _{Tabelado}	17	70,43

Em relação à eficiência de remoção do óleo, a equação ajustada apresenta um coeficiente de correlação de 0,994, enquanto o valor da qualidade do ajuste é de 98,82%. O valor de F é 17 vezes superior ao F tabelado, o que demonstra que o modelo é significativo e muito útil para fins preditivos. De acordo com os dados da Tabela 5.7, o coeficiente de correlação entre as respostas observadas e os valores preditos pelo modelo estatístico de primeira ordem, ajustado aos dados da potência é de 0,998. Com relação ao teste F, que verifica se o modelo explica uma quantidade significativa da variação nos dados obtidos pela simulação, observa-se que o valor de F é 70,43 vezes superior ao valor tabelado, a um nível de confiança de 95%, mostrando que a equação ajustada é estatisticamente significativa e altamente preditiva.

Através da regressão dos dados experimentais, utilizando-se do programa STATISTIC 5.0 foi possível encontrar as equações codificadas para cada resposta. Estas equações podem ser observadas na Tabela 5.8. A partir dessas equações pode-se encontrar os valores das variáveis estudadas {Vazão (Q_v) e Eletrodo} para qualquer valor que estiver dentro do limite de investigação do planejamento experimental.

Tabela 5.8 – Equações codificadas da remoção (%) e do consumo energético (kWh/m^3) – operação semi – contínua

	Equações codificadas
Remoção (%)	$\% = 92,93 - 0,56 Q_v + 3,42 \text{ Eletr.} - 0,43 Q_v \cdot \text{Eletr.}$
Consumo Energético (kWh/m^3)	$P = 0,168 - 0,52 Q_v - 0,62 \text{ Eletr.} + 0,23 Q_v \cdot \text{Eletr.}$

OBS: valores significativos estão em negrito

5.6 - Análise dos Efeitos – Processo semi – contínuo

A tabela 5.9 e as figuras (5.17 e 5.18), apresentam um resumo dos efeitos das variáveis independentes Y_{Qv} e $Y_{Eletrodo}$ e da interação entre as mesmas, sobre as variáveis de resposta %R e P, para um modelo de primeira ordem com duas interações e com % de confiança de 95%.

Tabela 5.9 - Estimativa dos efeitos para % Remoção e Potência para o processo de eletroflotação – semi–contínuo

Variáveis Independentes	R (%)	P (kWh/m ³)
Média	92,83	0,168
Y_{Elet}	6,84	- 1,24
Y_{Qv}	-1,12	- 1,04
$Y_{Qv} \cdot Y_{Elet}$	-0,86	0,46

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5.9, os efeitos significativos das variáveis independentes e de suas interações sobre as variáveis respostas analisadas, considerando o planejamento fatorial 2^2 , são as seguintes:

1 – Observa-se que a interação 2^a ordem $Y_{Qv} \cdot Y_{Elet}$ não apresenta efeito estatístico sobre a variável resposta consumo energético;

2 - Com relação ao % de remoção do óleo, as variáveis independentes Y_{Elet} , Y_{Qv} e $Y_{Qv} \cdot Y_{Elet}$ apresentam significâncias estatísticas dos efeitos principais;

3 - Com relação a potência consumida, são significativos os efeitos individuais da vazão e do eletrodo.

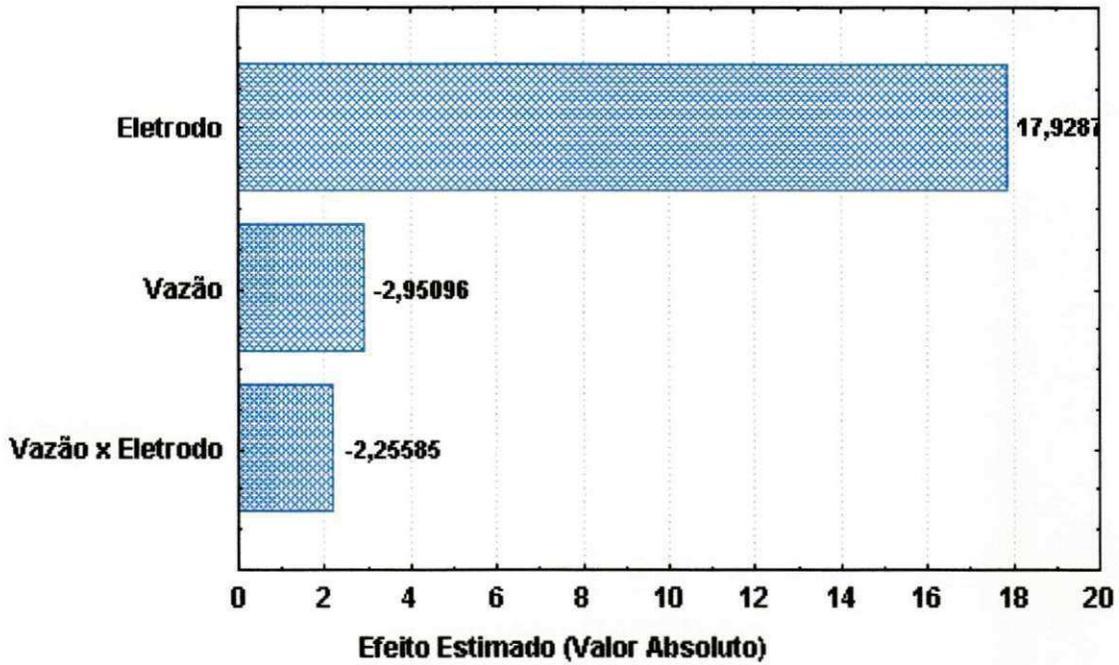


Figura 5.17 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interação sobre a resposta: remoção.

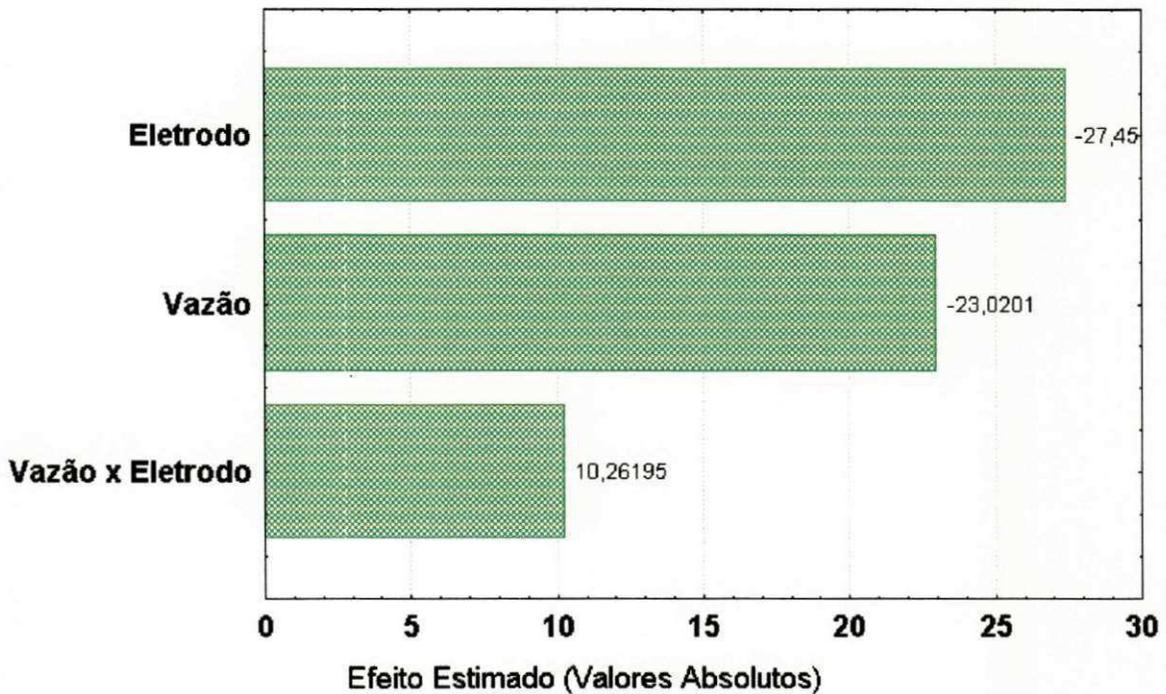


Figura 5.18 – Efeitos das variáveis de entrada e sua interação sobre a resposta: consumo energético.

As Figuras 5.19 e 5.20 apresenta os pontos experimentais de Remoção (%R) e da Potência consumida (P) em boa concordância com a reta dos valores previstos pelo modelo. Verifica-se na tabela 5.7 o bom coeficiente de correlação 0,994 e 0,998 justificando a qualidade do ajuste do modelo com os dados experimentais.

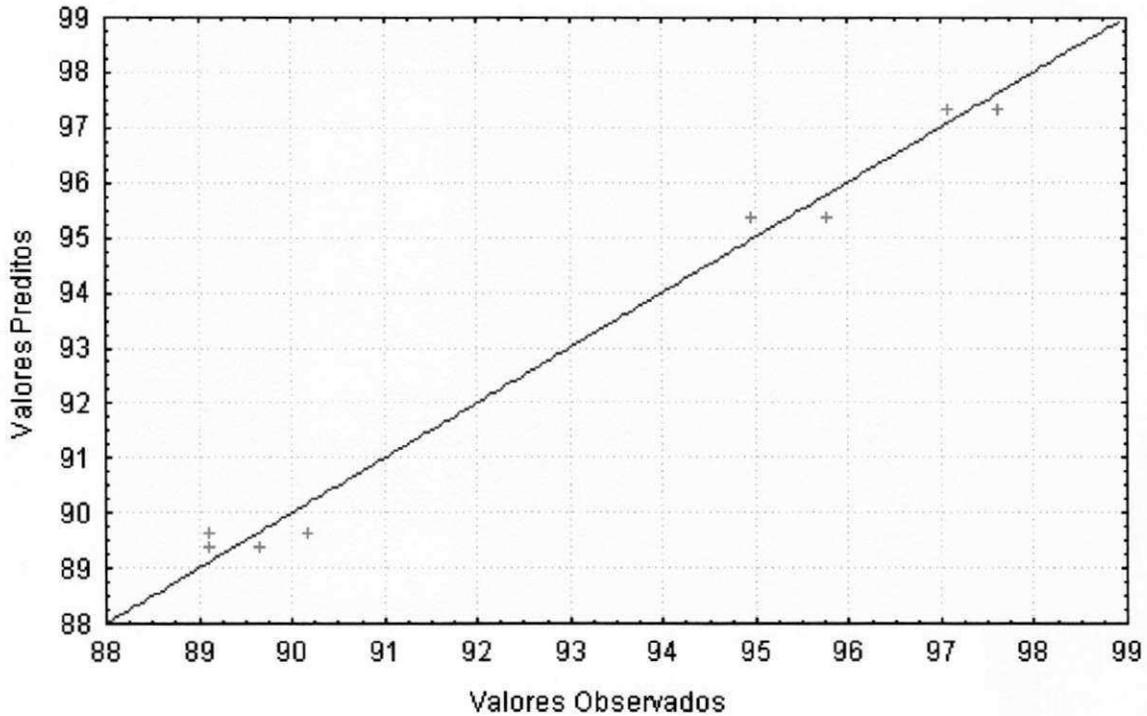


Figura 5.19 – Valores observados versus valores preditos para a resposta % de Remoção

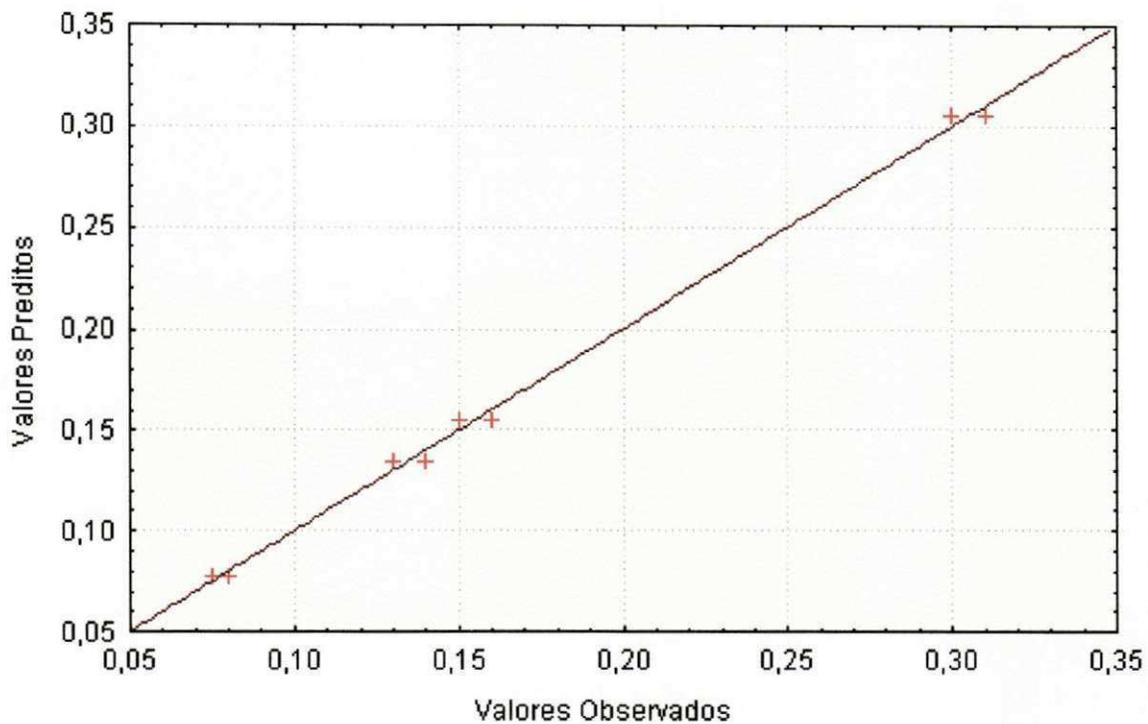


Figura 5.20 –Valores observados versus valores preditos na potência requerida

5.7 – Análise das Superfícies (Diagramas) de Resposta – operação semi – contínua

A comparação dos valores de F tabelados com relação aos obtidos pelos modelos para a remoção de óleo e potência consumida, garante que o modelo apresenta uma quantidade de variação devido ao modelo ajustado bem superior as variações não explicadas, mostrando que os valores experimentais são bem representados pelo modelo ajustado.

Verifica-se desta forma que o modelo é estatisticamente válido, sendo utilizado para gerar as superfícies de resposta. A seguir são apresentados os resultados (referentes à primeira etapa) em análise de diagramas fornecidos pelo programa STATISTICA 5.0.

5.7.1 – Análise da Superfície de Resposta para a Eficiência de remoção do óleo

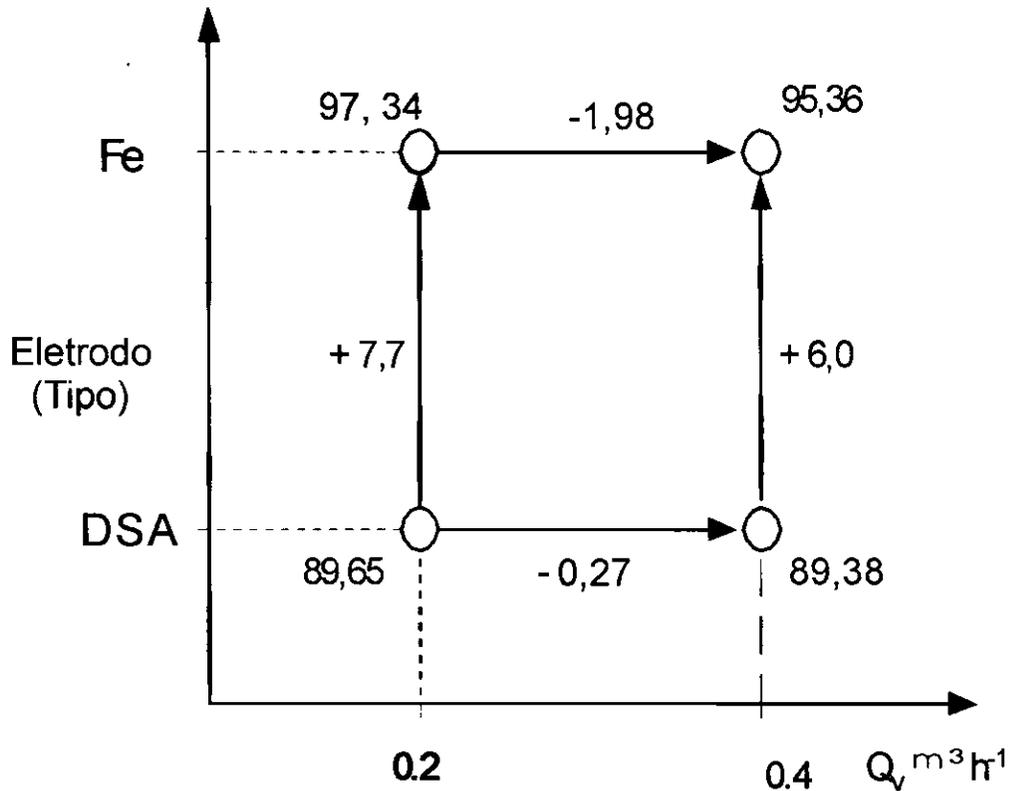


Figura 5.21 – Diagrama da média da porcentagem de remoção de óleo em função da vazão volumétrica (Q_v) e do tipo de eletrodo.

Observa-se na figura 5.21, que a remoção do óleo é uma função do tipo de eletrodo utilizado, a diferença é de 7,7% no conteúdo de óleo remanescente no efluente tratado com o Fe em comparação com DSA quando se aplicou uma vazão de 0,2 m^3/h . Quando a vazão foi de 0,4 m^3/h , essa diferença diminuiu para 6%. Esse fato é facilmente explicado porque a contribuição do DSA para o processo de flotação é apenas na geração de bolhas, enquanto que o ferro participa ativamente da reação sofrendo dissolução e promove a formação do hidróxido de ferro, floculando todas as partículas no seio da solução.

Em termos da concentração de óleo no efluente tratado, o de ferro chegou a 9 ppm, enquanto que o DSA apresentou um TOG de 33 ppm. Essa diferença é muito vantajosa para o eletrodo dimensionalmente estável (DSA), uma vez que o tempo de eletrólise foi de apenas 30 minutos.

Um fato que justifica a escolha do DSA como material alternativo foi um desgaste acentuado do eletrodo de ferro e a conseqüente perda de eficiência que o processo poderá apresentar. Verificou-se que em 30 minutos de eletrólise a massa de ferro dissolvida foi de 4% . Isso significa que em aproximadamente 15,625 horas de tratamento, a massa de ferro já estaria em torno de 50%, e isso, com certeza, compromete a eficiência do processo, já que a área reacional diminui bastante. Em um cálculo simples, pode-se dizer que em um dia de operação, seria necessária a troca de 1,536 placas de ferro, e em 5 anos de trabalho, o engenheiro responsável já teria visto 2803 placas serem substituídas. Extrapolando essa soma, seria necessário a expansão da planta com a construção de outra célula para não parar todo o sistema, isso seria o mesmo que precisar do dobro dessas placas de ferro: 5606 eletrodos de ferro.

Ainda observando a figura 5.21, nota-se o efeito negativo da vazão na remoção do óleo. A remoção diminui com o aumento da vazão. Nota-se um decréscimo da remoção de óleo de 0,27 e 1,98% usando-se DSA e ferro, respectivamente, quando a vazão é duplicada. Esse efeito está em concordância com os resultados de Hosny (1996), que confirma que quanto menor o tempo de residência, menor será a remoção, pois o contato bolha-partícula diminui.

No que diz respeito a qualidade (figura 5.22) do efluente tratado, nota-se que o de ferro apresenta aspecto límpido e cristalino, porém como a floculação é um processo lento, deve-se esperar um pouco até a total separação das fases. O efluente tratado com DSA apresentou um aspecto amarelado, talvez devido a formação de hipoclorito de sódio. Porém há também a existência de partículas que ao serem removidas por uma filtração simples deixam o efluente com aspecto similar ao do tratado com eletrodos de ferro.



Figura 5.22 – Aspecto visual das amostras tratadas com DSA e ferro

5.7.2 – Análise da Superfície de Resposta para a Potência

Verifica-se na figura 5.23 que existe um efeito negativo, mas significativo da vazão no consumo energético, esse resultado era esperado, porque a vazão varia inversamente proporcional à potência (Equação 2.2). No uso de eletrodos dimensionalmente estáveis (DSA), a duplicação da vazão reduziu o consumo energético em 50%. É importante destacar o grande efeito do tipo de eletrodo no consumo de energia. Observa-se que o eletrodo de ferro é o que fornece menores valores de potência, sendo muitas vezes, a metade do valor requerido para com os ânodos de DSA. Esse fato é facilmente explicado pela composição do cátodo, feito de aço inoxidável, que é uma liga onde o elemento predominante é o ferro, conseqüentemente a diferença de potencial entre cátodo e ânodo é pequena.

Mesmo com mais essa vantagem do consumo de energia, o uso dos ânodos de ferro fica restrito a uma análise dos custos operacionais, e deve-se levar em conta as constantes perdas de eficiência e as eventuais paradas para a manutenção da célula.

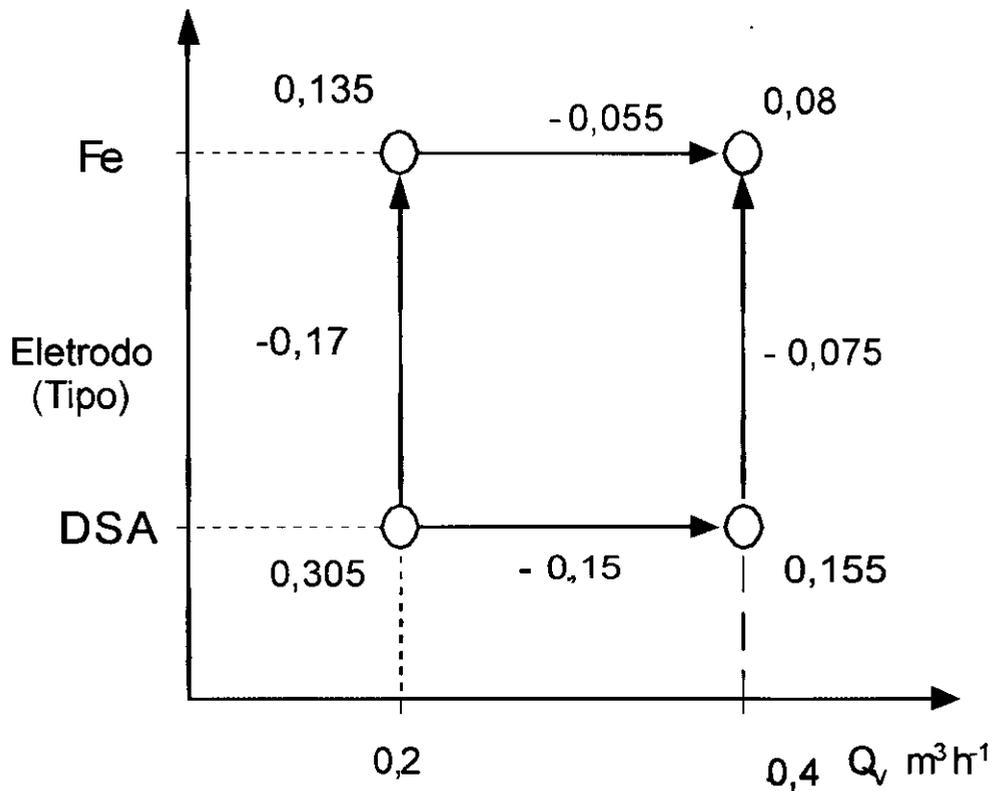


Figura 5.23 – Diagrama da média da potência consumida (kWh/m³) em função da vazão volumétrica (Q_v) e do tipo de eletrodo.

Outra desvantagem do uso de ânodos sacrificiais no processo de eletrocoagulação é possível formação de lama entre os eletrodos, dificultando a limpeza. Tal fato pode ser minimizado com a utilização de eletrodos móveis ou de promotores de turbulência, que implicam e um custo adicional ao tratamento. Enquanto que o DSA requer apenas limpezas periódicas para a possível remoção de camadas oleosas em sua superfície. O tempo de vida útil dos ânodos dimensionalmente estáveis é em média em torno de 5 a 10 anos.

Capítulo 06 – Conclusões

- ◆ A remoção do óleo é fortemente influenciada pela sua concentração inicial, podendo aumentar a conversão de 87,2% até 98,7%;
- ◆ O aumento da corrente e da concentração do sal (salinidade) favorecem a remoção de óleo, verificou-se que a taxa de remoção pode aumentar de 89% a 97%;
- ◆ O aumento da corrente e da concentração do sal (salinidade) favorecem a remoção de óleo. Em relação ao consumo energético, quanto maior for a corrente, maior será o gasto de energia. A alta salinidade da emulsão aumenta sua condutividade, fazendo com que a tensão da célula diminua, de modo que o consumo de energia seja menor. A maior salinidade conseguiu diminuir o consumo de 4,0 a 3,25 kWh/m³ a uma corrente de 3,6 A; Verifica-se que a variável “chave” para o consumo energético é a corrente aplicada na eletrólise, e mesmo em se tratando de efluentes com alta salinidade (35000 ppm de NaCl), a corrente deve ser minimizada.
- ◆ O consumo energético foi pouco influenciado pelas variáveis Concentração do agente floculante x Concentração inicial de óleo, onde variou de 1,96 a 1,98 kWh/m³;
- ◆ A concentração do agente floculante não exerceu grande efeito sobre as respostas obtidas e, mesmo nas interações com as demais variáveis sempre se mostrou pouco significativa;
- ◆ Nos experimentos realizados, ficou comprovado que é possível remover cerca de 98,76% de óleo utilizando-se uma densidade de corrente de 23,25 A/m² (0,3A/0,0129 m²). E o consumo de energia calculado foi na ordem de 0,167 kWh/m³.

- ◆ A remoção de óleo é influenciada pelo tipo de eletrodo e vazão utilizados, podendo variar de 90% usando DSA a 97,7% com ânodos de ferro;
- ◆ Deve-se analisar previamente todos os parâmetros físicos e econômicos antes de optar pelo uso de ânodos sacrificiais no processo de eletroflotação;
- ◆ O DSA teve um excelente comportamento em todos os testes realizados na célula em batelada e com alimentação contínua, onde 61% das amostras estavam ao fim do processo com uma concentração de óleo abaixo do valor estabelecido pelo CONAMA de 20mg/L ;
- ◆ Em todas as amostras tratadas com eletrodos de ferro o conteúdo de óleo foi abaixo do valor estabelecido pelos órgãos de proteção ambiental;
- ◆ O consumo energético é também uma função do tipo de eletrodo usado no processo.

Sugestões para trabalhos futuros

- ◆ Avaliação da influência dos parâmetros de engenharia como: hidrodinâmica, geometria do reator e transferência de massa no processo de eletroflotação;
- ◆ Avaliação completa dos materiais eletródicos que podem ser usados no processo incluindo a realização de estudos como cronoamperometria e voltametria cíclica;
- ◆ Estudar a Distribuição do tempo de residência (DTR) no reator de eletroflotação;
- ◆ Dimensionamento do reator para seu uso na indústria através de um estudo de similitude geométrica e “scale-up”.

Capítulo 07 – Referências Bibliográficas

Al – Shamrani, A. A., James, A. e Xiao, H. “Destabilization of Oil-Water Emulsions and Separation by Dissolved Air Flotation.” *Water Research*, **36** (6) - pp. 1503 – 1512, 2002.

Al – Shamrani, A. A., James, A. e Xiao, H. “Separation of Oil from Water by Dissolved Air Flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **209** (1), pp. 15 – 26, 2002.

APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater 18th ed. Washington D.C. New York: American Public – Health Association, 1992.

Atkins, P. W., *Físico – Química*. 6^a Edição – Volume 2. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 1999.

Barros, N. B., Scarmínio, I. S. & Bruns, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, São Paulo, 1996.

Beeens, J. e Brinkman, U. A. T., “The Role of Gas Chromatography in Compositional Analyses in the Petroleum Industry”. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **19** (4), pp. 260 – 275, 2000.

Bunker D. Q., Edzwald, J. K., Dahlquist, J. e Gillberg, L. “Pretreatment Considerations for Dissolved Air Flotation: Water Type, Coagulants and Flocculation”. *Water Science and Technology*, **31** (3 - 4) pp. 63 –71, 1995.

Burns, S. E., Yiacoumi, S., Tsouris, C., “Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations”. *Separation and Purification Technology*, **11** – pp. 221 – 232, 1997.

Calvin, P. C. P, “ Electroflotation for Groundwater Decontamination.” *Journal of Hazardous Materials*, **55** - pp. 159 – 170, 1997.

Causa, E. e Pinto, C. "Investigación sobre Procesos de Coagulación. Floculación de Aguas en Plantas de Tratamiento", Santiago, Chile, 1974.

Comninellis, C., "Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants for Wastewater Treatment", *Electrochimica Acta*, **39** – pp. 1857 – 1862, 1994.

Chen, X., Chen, G. e Yue, P. L. “Separation of Pollutants from Restaurant Wastewater by Electrocoagulation”. *Separation and Purification Technology*, **19** (1–2) – pp. 65 – 76, 2000.

Cumming, I. W., Holdich, R. G. e Smith, I. D., “The Rejection of Oil Using an Asymmetric Metal Microfilter to Separate an Oil in Water Dispersion”, *Water Research*, **33** (17) - pp. 3587 – 3594, 1999.

Delgadillo, S. A. M. “Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria de Petróleo”. Tese de Doutorado apresentada junto à Faculdade de Engenharia de Alimentos – UNICAMP – 1991.

Do, J. S. e Chen, M. L. “Decolorization of Dye-containing Solutions by Electrocoagulation.” *Journal Appl. Electrochem.* **24** (1994).pp. 785.

El – Kayar, A., Hussein, M., Zatout, A. A., Hosny, A. Y. e Amer, A. A. “Removal of Oil from Stable Oil-Water Emulsion by Induced Air Flotation Technique”. *Separations Technology*, **3** pp. 25–31, 1993.

Hosny, A. Y., “Separation of Oil from Oil/Water Emulsions Using an Electroflotation Cell with Insoluble Electrodes”. *Filtration & Separation*, **29** (5) - pp. 419 – 423, 1992.

Hosny, A. Y., "Separation of Oil from Oil/Water Emulsions by electroflotation technique". *Filtration & Separation*, **6** (1) - pp. 9 – 17, 1996.

Ibanez, J.G., Takimoto, M. M., Vasquez, R. C., Basak, S., Myung, N. e Rajeshwar, K., "Laboratory Experiments on Electrochemical Remediation of the Environment: Electrocoagulation of Oily Wastewater". *Journal of Chemical Education* – 1994

Ibanez, J.G. e Rajeshwar, K., "Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement." Academic Press, San Diego, 1997 (776 pp). ISBN 0125762607.

Jackson, B. & Moran, S. "Aplicação da Eletroquímica". Serviço ativo da eletroquímica - Projeto e desenvolvimento de processos eletroquímicos – *Chemical Engineering* – 2001.

Jiang, J. Q. e Graham, N. J. D. "Observations of the Comparative Hydrolysis/Precipitation Behaviour of Polyferric Sulphate and Ferric Sulphate". *Water Research*, **32** (3) - pp. 930 – 935, 1998.

Jiang, J.Q., Graham, N., André, C. A., Kelsall, G. H. e Brandon, N. "Laboratory Study of Electro-Coagulation -Flotation for Water Treatment". *Water Research*, **36** (16) - pp. 4064 – 4078, 2002.

Kemmer, F. e McCallion, J. "Manual del Agua. Su Naturaleza, Tratamiento y Aplicaciones", Mc Graw Hill, EUA, 1979.

Khosla, N. K. Venkatachalam, S. e Somasundaran, P. "Pulsed Electrogeneration of Bubbles for Electroflotation." *Journal Appl. Electrochem.* **21** (1991). pp. 986

Koren, J. P. K. e Syversen, U. "State-of-the-Art Electroflocculation", *Filtration & Separation*, **32** (2) - pp. 153-156, 1995.

Leja, J., *Surface Chemistry of Froth Flotation*. New York, Plenum Press: p.758, (1982).

Luz, A. D., Costa, L. S. N., Possa, M. V. e Almeida, S. L. M. "Tratamento de Minérios" - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

Mollah, M. Y. A., Schennach R., Parga, J. R. e Cocke D. L. "Electrocoagulation (EC) – Science and Applications", *Journal of Hazardous Materials*, **84** (1 – 2) - pp. 29 – 41, 2001.

Queiroz, M. S., Abreu, E. S. V. e Neto, O. A. A. "Processo Eletrolítico Aplicado ao Tratamento de Efluentes Salinos". Rio Oil & Gás Conference – Rio de Janeiro, Brazil, 5-8 october, 1998.

Mraz, R. e Krysa, J. "Long Service Life IrO₂/Ta₂O₅ Electrodes for Electroflotation." *Journal. Appl. Electrochem.* **24** (1994). pp. 1262

Nikolov, A. D., Randie, C. S. e Wasan, D.T. "Chemical Demulsification of Oil-in-Water Emulsion Using Air-Flotation: The Importance of Film Thickness Stability". *Chemical Engineering Communications*, **152-153**, pp. 337 – 350, 1996.

Odegaard, H. "Optimization of Flocculation/Flotation in Chemical Wastewater Treatment". *Water Science and Technology*, **31** (3 - 4) pp. 73 –82, 1995.

Pal, R. "Anomalous Effects in the Flow Behaviour of Oil – in – Water Emulsions" *The Chemical Engineering Journal*, **63** – pp. 195 – 199, 1996.

Pletcher, D. e Walsh, F.C., *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed. Chapman & Hall, 1990.

Pouet, M. F. e Grasmick, A., "Urban Wastewater Treatment by Electrocoagulation and Flotation". *Water Science and Technology* **31** (3 – 4) pp 275–283, 1995.

“Principles of Flotation” – Edited by P. King – University of the Witwatersand, Johannesburg - South African – Institute of Mining and Metallurgy – 1982.

Rodrigues, R. T. “Tratamento de Águas Oleosas de Plataformas Marítimas por Flotação por Gás Dissolvido” – Dissertação de Mestrado apresentada junto a Escola de Engenharia – UFRGS, 1999.

Rossini, M., Garrido, J. G. e Galluzzo, M. “Optimization of the Coagulation – Flocculation Treatment: Influence of Rapid Mix Parameters”. *Water Research*, **33** (8) - pp. 1817 – 1826, 1999.

Rubach, S. and Saur, I. F.: “Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation” *Filtration & Separation*, **34** - pp. 877 – 882, 1997.

Santos, M. R. G. “Eletroquímica: Uma Alternativa no Tratamento de Efluentes da Indústria de Petróleo. Estudo sobre Ânodos Dimensionalmente Estáveis” – Dissertação de Mestrado apresentada junto ao Centro de Ciências Exatas e Naturais – UFAL, 2001.

Saur, I. F., Rubach, S., Ferde, J. S., Kjaerheim, G. and Syversen, U. “Electroflocculation: Removal of Oil, Heavy Metals and Organic Compounds from Oil-in-Water Emulsions”, *Filtration & Separation*, **33** (4) - pp 295 – 303, 1996.

Shaw, D. J., *Introdução à Química dos Colóides e de Superfície*. São Paulo, Edgard Blucher – EPUSP: 185 p. (1975).

Silva, A. N. C., Souza, I. B. e, Filho, O. B., Aplicação de Processo Eletrolítico na Remoção de Matéria Orgânica e de Corantes de Efluentes Industriais. VI SHMMT/XVIII ENTMME - 2001 - Rio de Janeiro/ Brasil.

Stephenson, R. J. e Duff, S. J. B. "Coagulation and Precipitation of a Mechanical Pulping Effluent – I. Removal of Carbon, Colour and Turbidity". *Water Research*, **30** (4) - pp. 781 – 792, 1996.

Tsai, C. T., Lin, S. T., Shue Y. C. e Su P. L., "Electrolysis of Soluble Organic Matter in Leachate from Landfills". *Water Research*, **31** (12) - pp. 3073 – 3081, 1997.

ANEXOS

ANEXO A.1 - Tabela completa com os resultados do planejamento fatorial completo 2⁴ - célula operando em batelada

Experimento	VARIÁVEIS				RESPOSTAS				
	C _{Óleo Inicial} (mg/L)	C _{floculante} (mg/L)	I (A)	C _{NaCl} (mg/L)	Condutividade K (mS)	Tensão Média (V)	Consumo Energético kWh/m ³	C _{Óleo final} (mg/L)	Remoção (%)
1	200	4	0,3	15000	97,5	3,0	0,2	50,0	75,0
2	1050	4	0,3	15000	96,6	2,60	0,173	49,0	95,33
3	200	32	0,3	15000	97,5	3,1	0,206	35,0	82,5
4	1050	32	0,3	15000	96,6	2,70	0,18	36,0	96,57
5	200	4	3,6	15000	98,3	5,7	4,56	14,0	93,0
6	1050	4	3,6	15000	98,4	5,65	4,52	14,0	98,66
7	200	32	3,6	15000	98,3	5,65	4,52	13,0	93,5
8	1050	32	3,6	15000	98,4	5,60	4,48	13,0	98,76
9	200	4	0,3	35000	198,0	2,45	0,163	18,0	91,0
10	1050	4	0,3	35000	190,0	2,50	0,167	13,0	98,76
11	200	32	0,3	35000	198,0	2,50	0,167	16,0	92,0
12	1050	32	0,3	35000	190,0	2,50	0,167	27,0	97,43
13	200	4	3,6	35000	194,0	4,20	3,36	8,0	96,0
14	1050	4	3,6	35000	198,0	4,10	3,28	4,0	99,62
15	200	32	3,6	35000	194,0	4,15	3,32	6,0	97,0
16	1050	32	3,6	35000	198,0	4,15	3,32	2,0	99,81
17	625	18	1,95	25000	153,5	3,55	1,54	6,0	99,04
18	625	18	1,95	25000	153,5	3,55	1,54	6,0	99,04
19	625	18	1,95	25000	162,0	3,50	1,517	5,0	99,20

ANEXO A.2 - Tabela completa com os resultados do planejamento fatorial completo 2² - célula em operação semi – contínua

<i>EXPERIMENTOS</i> (sorteados)	<i>VARIÁVEIS</i>		<i>RESPOSTAS</i>		
	<i>Vazão</i>	<i>Eletrodos</i>	<i>Cóleo Final</i> (ppm)	<i>Remoção</i> (%)	<i>Consumo</i> (kWh/m ³)
5	-	-	33	91,24	0,31
6	+	-	39	89,65	0,15
3	-	+	9	97,61	0,13
8	+	+	19	94,96	0,075
1	-	-	37	90,18	0,3
2	+	-	41	89,12	0,16
7	-	+	11	97,08	0,14
4	+	+	16	95,76	0,08