

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

FILIPPE MATTOS GONÇALVES

**CONTRIBUIÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES VISANDO O REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO**

**BELO HORIZONTE - MG
2019**

FILIFE MATTOS GONÇALVES

**CONTRIBUIÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO TRATAMENTO DE
EFLUENTES VISANDO O REUSO DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DO
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Linha de Pesquisa: Processos de Separação

Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha

BELO HORIZONTE – MG
2019

G635c Gonçalves, Filipe Mattos.
Contribuição da eletrocoagulação no tratamento de efluentes visando o reuso de água na indústria do petróleo [recurso eletrônico] / Filipe Mattos Gonçalves. - 2019.
1 recurso online (xvi, 97 f. : il., color.) : pdf.
Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.
Anexos: f. 95-97.
Bibliografia: f.85-95.
Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.
1. Engenharia química - Teses. 2. Efluente - Qualidade - Teses. 3. Eletrodialise - Teses. 4. Petróleo - Refinarias - Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**“CONTRIBUIÇÃO DA ELETROCOAGULAÇÃO NO
TRATAMENTO DE EFLUENTES VISANDO O REUSO
DE ÁGUA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO”**

Filipe Mattos Gonçalves

Dissertação submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos à obtenção do título de **MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**.

264ª DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27 DE SETEMBRO DE 2019 POR:


.....
Prof. Dra. Angela de Mello Ferreira Guimarães
CEFET-MG


.....
Prof. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins
DEQ/UFMG


.....
Prof. Dra. Sonia Denise Ferreira Rocha
Orientadora - DEMIN/UFMG

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Márcia e Ilvan, que sempre me ensinaram a importância da educação e sempre mostraram apoio incondicional nas minhas escolhas. As minhas irmãs, Lívia e Lidiane, e demais pessoas da minha família, por todo amor, carinho e apoio recebidos durante o trabalho.

À Derek, pelas palavras de força e apoio durante a pós-graduação, sempre imprescindível nos momentos de tensão, você foi um elo importante nessa jornada.

À equipe do MinPenv, que me apoiou em todos os momentos que precisei e nunca mediram esforços para fazer esse trabalho ser bem-sucedido ao meu lado. Principalmente Dhayannie, André e Elbert, obrigada por todo empenho desde a concepção do projeto até os experimentos e análises.

À Sônia, orientadora da minha dissertação, pela confiança depositada e ensinamentos durante essa jornada, também por ser uma profissional tão empenhada em levar melhorias à sociedade, aproximando a universidade do setor industrial, conseguir aplicar essas pesquisas desenvolvidas nos fazem ter esperança de que ainda é possível fazer um mundo melhor com nossa contribuição técnica.

À empresas Itinga Mineração e VIX logística, pela liberação dos dias de trabalho para que as atividades da pós-graduação fossem concluídas com êxito, reconhecendo a importância da qualificação dos seus colaboradores.

“O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém.”

(Dalai Lama)

RESUMO

O presente estudo avaliou a eficiência do método de eletrocoagulação (EC) para o pré-tratamento de um efluente concentrado salino da etapa de eletrodialise reversa (EDR) de uma refinaria de petróleo, visando à reutilização da água no processo industrial. Nesta abordagem, um sistema de eletrocoagulação com capacidade de 1 L foi montado para operação em batelada, utilizando eletrodos de alumínio, visando a remoção de Ca, Na, Sr e compostos orgânicos residuais medidos pela Demanda química de oxigênio. Inicialmente, em experimentos com um efluente semissintético EDR foram avaliados parâmetros de operação na eficiência de remoção dos compostos de interesse, utilizando-se densidade de corrente igual 8,30 mA/cm², distância fixa de 1 cm entre os eletrodos, pH inicial (5 e 7), temperatura controlada (20, 30 e 40°C) e tempo de operação (60 e 120 min). O consumo de eletrodos, custo operacional elétrico e formação de resíduos sólidos também foram mensurados. Os melhores resultados ocorreram em pH inicial 7, temperaturas de 20-30°C e durante 120 minutos, com eficiências de remoção em torno de 70%, 57%, 10% e 44% para Ca, Sr, Na e DQO, respectivamente. Posteriormente, os experimentos foram conduzidos com o efluente real da EDR (C-EDR) utilizando como base a melhor condição encontrada nos ensaios iniciais, desta vez variando a densidade de corrente (5 e 10 mA/cm²) e alterando a distância entre eletrodos para 0,5 cm. No geral, a condição ideal para tratamento do efluente real C-EDR por eletrocoagulação foi considerada como sendo à temperatura ambiente (com extensão de faixa de 23 a 34 °C), densidade de corrente de 5 mA/cm², pH inicial 7, distância entre eletrodos de 0,5 cm durante 120 minutos de operação, que apresentou remoção de 81%, 65%, 23% e 21% de cálcio, estrôncio, sódio e DQO, respectivamente. Essa mesma condição apresentou custo operacional elétrico cerca de 2,4 vezes menor (0,96 US\$/m³) em relação a utilização de densidade de corrente 10 mA/cm². Além disso, o consumo de eletrodos e a geração de lodo foram reduzidos pela metade, atingindo 1,134g/L e 3,305g/L, representando um melhor custo-benefício no tratamento em geral.

Palavras-chave: Eletrocoagulação; efluente; eletrodialise reversa; remoção de contaminantes; refinaria de petróleo.

ABSTRACT

The present study evaluated the efficiency of electrocoagulation (EC) for the pretreatment of a saline concentrated effluent from an reverse electro dialysis (C-EDR) pilot unit from an oil refinery, aiming at the water reuse in the industrial process. In this approach, an electrocoagulation system with 1 L capacity was set up for batch experiments using aluminum electrodes. Initially, experiments with a semi-synthetic C-EDR effluent were carried out for the contaminants removal using the fixed current density of 8.30 mA/cm² and 1 cm of distance between electrodes. The influence of initial pH (5 and 7), controlled temperature (20, 30 and 40 °C) and operation time (60 and 120 min) on removal efficiency was investigated and the amount of solid residue was measured. The results showed that the optimum conditions were at pH 7 and 20-30°C with removal efficiencies around 70%, 57%, 10% and 44% for Ca, Sr, Na and organic matter as COD, respectively. Thereafter, experiments were conducted with a real C-EDR using the best condition founded in experiments with the semisynthetic solution, this time applying current densities of 5 and 10 mA/cm² and 0.5 cm distance at room temperature (approximately 23°C). Overall, the ideal condition for electrocoagulation treatment of C-EDR effluent was considered to be at room temperature (range 23 to 34°C), current density of 5 mA/cm², initial pH 7, and a distance between electrodes of 0.5 cm during 120 minutes of operation, which allows efficiencies of 81%, 65%, 23% and 21% of calcium, strontium, sodium and COD, respectively. This condition exhibit electric operational cost about 2.4 times lower (3.96 R\$/m³ compared to the current density of 10 mA/cm²). In addition, the electrode consumption and sludge generation have halved, reaching 1,134g/L and 3,305g/L, representing in general a better cost- effective treatment.

Keywords: Electrocoagulation; wastewater; reverse electro dialysis; contaminant removal; oil refinery.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sistema geral de tratamento de efluentes	25
Figura 2 - Fluxograma identificando a rota atual de tratamento na REGAP e a rota em avaliação neste trabalho	27
Figura 3 - Estrutura de um módulo de membranas usado na eletrodialise	29
Figura 4 – Esquema do processo de floculação dos poluentes em uma célula eletroquímica.....	32
Figura 5 - Diagrama de solubilidade para o alumínio	35
Figura 6 - Relação entre as três operações no tratamento de efluentes.	36
Figura 7 - Geometria dos reatores de operações simples: a) batelada, b) contínuo	40
Figura 8 - Arranjo dos eletrodos de acordo com a conexão: a) monopolar e b) bipolar	41
Figura 9 - Metodologia utilizada neste trabalho	43
Figura 10 - Montagem do sistema de eletrocoagulação e seus principais elementos.....	44
Figura 11 – Fluxograma do planejamento experimental deste trabalho	45
Figura 12 - Concentração residual de sódio (Na) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	53
Figura 13 - Concentração residual de sódio (Na) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	53
Figura 14 - Concentração residual de cálcio (Ca) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	54
Figura 15 - Concentração residual de cálcio (Ca) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	54
Figura 16 - Concentração residual de estrôncio (Sr) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.....	55
Figura 17 - Concentração residual de estrôncio (Sr) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.....	55
Figura 18 – Redução de DQO durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	57
Figura 19 - Redução de DQO durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	57

Figura 20 - Eficiência de remoção de DQO, Sr, Ca e Na após 120 minutos de tratamento por EC em pH 5 e pH 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	58
Figura 21 - Concentração residual de alumínio durante a EC utilizando pH 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	61
Figura 22 - Concentração residual de alumínio durante a EC utilizando pH 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C.	61
Figura 23 - Concentração residual de Na e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).....	64
Figura 24 - Concentração residual de Ca e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).....	64
Figura 25 - Concentração residual de Sr e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).....	65
Figura 26 - Concentração residual de DQO e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).....	65
Figura 27 - Concentração residual de alumínio e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).....	67
Figura 28 – Variação de temperatura durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação para o C-EDR utilizando densidade de corrente 5 e 10 mA/cm ² (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm)....	69
Figura 29 – Condição das placas após o teste de EC com o efluente real C-EDR (densidade de corrente 10 mA/cm ² ; temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; distância entre eletrodos 0,5 cm).	70
Figura 30 – Lodo gelatinoso logo após a eletrocoagulação	75
Figura 31 – Lodo sólido após secagem na estufa por 24 horas.	76
Figura 32 - Difratoograma de Raios X do lodo obtido no tratamento do C-EDR por eletrocoagulação.	77
Figura 33 - Difratoograma de raios X dos sólidos obtidos: a) sólido da eletrocoagulação do C-EDR; b) DASMASCENO (2009); c) WANG et al. (2009).	78

Figura 34 - Espectroscopia do infravermelho obtido do lodo sólido da eletrocoagulação do C- EDR..... 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização típica para a corrente de concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) de uma refinaria de petróleo	30
Tabela 2 - Aplicações recentes da EC em efluentes da indústria do petróleo .	37
Tabela 3 – Características do sistema construído e equipamentos.....	44
Tabela 4 – Planejamento de experimentos para o efluente semissintéticoEDR	48
Tabela 5 - Planejamento de experimentos para o efluente real C-EDR	49
Tabela 6 – Caracterização do efluente semissintético EDR	52
Tabela 7 – Caracterização do efluente real C-EDR e comparação com o efluente semissintético EDR	63
Tabela 8 - Consumo de eletrodos real e teórico	71
Tabela 9 – Custo operacional elétrico (COE).....	73
Tabela 10 – Produção de lodo sólido de acordo com cada experimento.....	74
Tabela 11 - Referências de grupamentos funcionais mapeados de acordo com as bandas de absorção do espectro do infravermelho.....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação.....	33
Quadro 2 – Valores dos parâmetros iniciais e finais medidos nos ensaios de EC para o efluente semissintético EDR	62
Quadro 3 – Valores dos parâmetros iniciais e finais medidos nos ensaios de EC para o efluente real C-EDR	68
Quadro 4 - PPC do resíduo sólido da eletrocoagulação.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS

Al - Alumínio

AAS - Espectroscopia de absorção atômica

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio

Ca - Cálcio

C-EDR - Efluente concentrado da eletrodialise reversa

COE - Custo operacional elétrico

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

d_A - Densidade aparente

d_i - densidade de corrente

d_R - Densidade relativa do sólido

DQO - Demanda Química de Oxigênio

DRX - Difração de raios X

EC - Eletrocoagulação

EDR - Eletrodialise reversa

EIV- FTIR - Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

ETDI- Estação de Tratamento de Despejo Industrial

FRX - Fluorescência de raios X

HCl - Ácido Clorídrico

kWh - Quilowatt-hora

L - Litros

Na - Sódio

mA/cm^2 - miliampéres por centímetro quadrado

mg/L - miligramas por litro

mol/L - mols por Litro

PEE - Preço energia elétrica

PPC - Perda por calcinação

REGAP - Refinaria Gabriel Passos

REPLAN - Refinaria de Paulínia

Sr - Estrôncio

V - Voltagem

$\text{R\$/m}^3$ - Preço em reais por metro cúbico de efluente tratado

TPH - Hidrocarbonetos totais de petróleo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	20
2.2 OBJETIVO GERAL	20
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 ÁGUA: RECURSO NATURAL, CARÊNCIA E CONTAMINAÇÃO.....	21
3.2 PANORAMA DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL.....	23
3.3 TRATAMENTO E RECICLO DE ÁGUA NA REFINARIA	24
3.3.1 A cristalização evaporativa e os elementos incrustantes	27
3.3.2 O efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR)	28
3.4 ELETROCOAGULAÇÃO.....	31
3.4.1 Parâmetros importantes na eletrocoagulação	38
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE ELETROCOAGULAÇÃO	43
4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	45
4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.3 ENSAIOS PRELIMINARES COM EFLUENTE SEMISSINTÉTICO EDR ...	47
4.5 ENSAIOS COM EFLUENTE REAL C-EDR	48
4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1 ELETROCOAGULAÇÃO PARA O EFLUENTE SEMISSINTÉTICO EDR ..	52
5.2 ELETROCOAGULAÇÃO PARA EFLUENTE REAL C-EDR.....	63
5.3 CONSUMO DE ELETRODOS	69
5.4 CUSTO OPERACIONAL ELÉTRICO	72
5.5 VOLUME DE FORMAÇÃO DE LODO.....	74
5.6 CARATERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO.....	75

6. CONCLUSÕES	82
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	84
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXO A – Difração de raios X.....	95

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural renovável, imprescindível e de suma importância para a sobrevivência humana, também para o progresso socioeconômico e adequado funcionamento dos ecossistemas. O atual crescimento na demanda de água potável, tanto para abastecimento quanto para utilização em diversos processos industriais, aumenta a pressão por metodologias de reuso através de sistemas de tratamento de efluentes cada vez mais eficientes. Os limites específicos dos compostos que podem ser emitidos e presentes em efluentes estão estabelecidos por leis e por isso, o método de tratamento escolhido deve ser adequado para um desempenho efetivo, resultando em uma água dentro dos padrões de lançamento. Além disso, a remoção de carga orgânica, metais solúveis e de constituintes tóxicos de efluentes hídricos industriais se faz necessário para aumentar a reutilização de água no processo industrial e conseqüentemente, contribuir para a preservação dos recursos naturais (BECHELINI et al., 2015; GARCIA, 2013; CONAMA, 2011).

Nos últimos anos, tem-se notado uma maior preocupação com a correta utilização de água pelos setores industriais, principalmente no que tange ao reuso de água no processo. Em uma perspectiva prática, essa reutilização tem sido estimulada pelo planejamento estratégico de muitas empresas dentro dos setores de pesquisa e desenvolvimento, como por exemplo, maiores investimentos em alta tecnologia e parcerias com universidades para pesquisa acadêmica.

A indústria do petróleo está em evidência no Brasil e vem crescendo constantemente, algumas empresas deste setor têm investido no tratamento e polimento de seus efluentes devido à ampliação da produção nas refinarias, fornecimento de produtos com maior valor agregado e principalmente o aumento da demanda de água (SILVA et al., 2015).

Na indústria do petróleo, na etapa de refino, visando-se a recuperação de água de efluentes, a eletrodialise reversa (EDR) vem sendo avaliada para a remoção dos contaminantes dissolvidos, através da aplicação de uma diferença de potencial para a separação de compostos iônicos por meio de membranas

seletivas semipermeáveis. Contudo, apesar do tratamento da água residual pela EDR ser efetivo na remoção dos contaminantes, este processo gera um concentrado em sais dissolvidos que precisa ser descartado. De acordo com a legislação brasileira é proibido o lançamento de efluentes que venham a alterar as condições do corpo receptor, limitando o lançamento de efluentes salinos e salobros em cursos de água doce, em termos de capacidade de diluição. Portanto, torna-se fundamental a busca por novas metodologias para o tratamento de concentrados salinos de processos de separação por membranas.

A cristalização evaporativa vem sendo aplicada para o concentrado da eletrodialise reversa (CEDR), no intuito de aumentar a recuperação de água e resolver o problema do descarte desse efluente salino. Entretanto, a presença de elementos formadores de incrustações, tais como Ca, Sr, Ba e a presença de compostos orgânicos de cadeia longa, refratários ao tratamento biológico, afeta negativamente a etapa de cristalização. Ao longo do tempo, tais compostos (cristais formados e orgânicos) se acumulam nas tubulações da planta piloto, diminuindo o rendimento do processo, além de serem considerados impurezas que podem alterar a toxicidade do resíduo salino.

Nesse contexto, uma das técnicas com alto potencial para redução de elementos incrustantes e orgânicos é a eletrocoagulação (EC), uma técnica eletroquímica que consiste basicamente em reações de oxidação e redução utilizando um anodo de sacrifício, por exemplo alumínio ou ferro. As reações de dissolução anódica do metal, atreladas à hidrólise da água, provocam a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam a suspensão e agregam as partículas, promovendo a remoção dos poluentes. Entre as principais vantagens deste método, tem-se a reduzida quantidade ou até mesmo a não utilização de reagentes químicos, aplicação para diversos tipos efluentes e reduzida geração de volume de rejeitos (SILVA et al., 2012; FERREIRA et al., 2013).

Com o intuito de dar continuidade aos trabalhos do grupo de pesquisa de “Processamento Mineral e Meio Ambiente-DEMIN-UFMG” sobre alternativas de pré-tratamento para rotas de descarte zero, o presente trabalho propõe o estudo do tratamento de um efluente real utilizando a técnica da eletrocoagulação. A relevância deste trabalho está fundamentada em uma pesquisa aplicada, com investigação da remoção de contaminantes num sistema real e complexo de se

analisar, o concentrado salino proveniente da eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo, campo ainda pouco explorado pela EC.

Além disso, este trabalho poderá contribuir de forma significativa para resolver a problemática de gestão de resíduos e efluentes enfrentada pela indústria, principalmente o ramo petrolífero que se encontra em destaque no país devido a descoberta do pré-sal. Pretende-se envolver o conceito de desenvolvimento sustentável, uma vez que este estudo visa contribuir para o reuso de água no processo industrial, reduzindo a demanda por novas captações.

2. OBJETIVOS

2.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar a eficiência do método da eletrocoagulação aplicado ao concentrado salino da etapa de eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo, visando o pré-tratamento do efluente antes da etapa de cristalização.

2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a eficiência do processo de eletrocoagulação na remoção de sódio (Na), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e compostos orgânicos medidos pela DQO no concentrado salino da eletrodialise reversa;
- Investigar a influência das variáveis operacionais: densidade de corrente, pH, temperatura, tempo de tratamento e distância entre eletrodos na eficiência do processo;
- Determinar o consumo médio de eletrodos teórico e real por volume de efluente tratado;
- Determinar o custo operacional elétrico;
- Caracterizar e avaliar a estabilidade química do sólido formado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa seção são apresentados os aspectos mais relevantes referentes ao tema deste trabalho, visando uma melhor contextualização acerca da necessidade de reuso da água com a remoção de contaminantes através do tratamento de efluentes industriais pelo método da eletrocoagulação.

3.1 ÁGUA: RECURSO NATURAL, CARÊNCIA E CONTAMINAÇÃO

A água é um recurso natural essencial para a sobrevivência humana e dos ecossistemas como um todo. Além da manutenção da vida, a água tem um papel fundamental no desenvolvimento sócio econômico mundial, estando presente em diversas atividades como irrigação, agricultura, transporte, pesca, geração de energia, processos industriais, dentre outros. Embora 71% da superfície do planeta seja coberta por água, apenas 3% corresponde à água doce, sendo que 2% são referentes às geleiras glaciais nos polos Norte e Sul e apenas 1% da água é potencialmente destinada à população para uso urbano e industrial (OELKERS et al., 2011). Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2015) a distribuição de consumo de água no âmbito mundial é de aproximadamente 6% para uso doméstico, 21% para uso industrial e 73% para uso agrícola.

De acordo com o Programa Mundial de Avaliação da Água das Nações Unidas, em seu relatório de 2016 (WWAP, 2016), o consumo de água doce cresceu aproximadamente 1% em todo o mundo, especialmente em virtude da crescente utilização de água por parte dos países em desenvolvimento, sendo assim essa elevada demanda gera um quadro de escassez de recursos hídricos, cada vez mais comum em diversas regiões. De fato, até mesmo em áreas onde os recursos hídricos são comumente abundantes, identifica-se uma preocupação com a disponibilidade em longo prazo, posto que os impactos ambientais devido ao lançamento de efluentes também corroboram para um

cenário de deterioração da qualidade das águas, o que tem sido considerado um problema global (PARANYCHIANAKIS et al., 2015).

Efluente é o termo utilizado para caracterizar os descartes líquidos provenientes de diversas atividades ou processos. Este é o caso de despejos urbanos e industriais, sejam eles químico, têxtil, alimentício, petroquímico, farmacêutico dentre outros (CONAMA, 2011). No Brasil, existem resoluções federais que estabelecem regras sobre a tratativa do lançamento de efluentes, objetivando minimizar os impactos causados pela fonte poluidora.

A resolução do CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, classifica os corpos de água em: I - águas doces: águas com salinidade igual ou inferior a 0,05%; II - águas salobras: águas com salinidade superior a 0,5 % e inferior a 3%; III - águas salinas: águas com salinidade igual ou superior a 3%. Além disso, dispõe sobre as diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, salientando que os artigos de 24 a 37 são específicos para efluentes industriais.

Essas condições e os padrões de lançamento de efluentes foram impostos pelos órgãos ambientais às indústrias a fim de que realizassem o tratamento de seus resíduos de acordo com o tipo de atividade, carga poluidora e quantidade gerada, visando evitar ao máximo danos ambientais.

Dentre as atividades industriais, pode-se destacar a exploração e produção de derivados do petróleo como uma das atividades que mais geram resíduos e carga poluidora, devido ao alto grau de toxicidade.

Esse índice de toxicidade está associado aos constituintes presentes naturalmente na composição do petróleo, como hidrocarbonetos saturados e insaturados, hidrocarbonetos aromáticos, compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, asfaltenos e espécies químicas, que se exibem como sais dissolvidos na água emulsionada ao petróleo e também na forma de compostos organometálicos complexos e além de outros aditivos químicos adicionados durante a cadeia de produção (THOMAS, 2001).

Motivadas por questões econômicas e também socioambientais, incluindo o aumento do custo de captação e o correto descarte da água, muitas empresas passaram a conduzir programas de gestão dos seus recursos hídricos, incentivando projetos de reuso, diminuição de perdas e racionalização do uso. Os resultados obtidos mostraram reduções expressivas no consumo de água e

no lançamento de diversos tipos de efluentes ao meio ambiente, assim como menor concentração de contaminantes residuais. (SOUZA et al., 2016; GARCIA et al., 2013; DI BERNARDO et al., 2002).

3.2 PANORAMA DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO NO BRASIL

A indústria petroquímica teve início há mais de 150 anos com a exploração comercial do primeiro poço no Texas, EUA, em 1859, e posteriormente com a abertura da primeira refinaria para a produção de querosene. Com o decorrer do tempo, progrediu para uma atividade industrial de grande porte, com a presença de processos bastante sofisticados de prospecção, produção e refino (SOUZA, 2009).

Em se tratando de Brasil, a indústria petrolífera constitui um dos mais importantes setores industriais, sendo muito diversa e complexa (WIMMER, 2007). Recentemente, a descoberta do pré-sal colocou o país em uma posição de destaque mundial, estando na 10^a colocação do ranking mundial de países produtores de petróleo (ANP, 2019).

Segundo a Agência Nacional de Petróleo - ANP, em 2018, a produção nacional de petróleo atingiu 944,1 milhões de barris, com uma média de 2,6 milhões de barris/ dia no ano, sendo que a produção de petróleo no pré-sal passou de 469,9 milhões de barris em 2017 para 521,5 milhões de barris em 2018, representando 55,2% da produção nacional total.

A relação reserva/produção (R/P) de petróleo, apresentou aumento de 13,4 anos, em 2017, para 14,2 anos em 2018, em função do aumento das reservas (até então pesquisadas) e queda na produção. A produção em mar ou offshore, correspondeu a 95,7% do total, com o Rio de Janeiro mantendo a liderança na produção do país, sendo responsável por 70,2% da produção total, seguido dos estados do Espírito Santo e São Paulo, com 12,95 e 12,30 respectivamente (ANP, 2019).

Atualmente, o parque de refino brasileiro conta com 17 refinarias de petróleo, com capacidade para processar 2,4 milhões de barris/dia, além de uma unidade de processamento de xisto com capacidade para processar 7.800 t/dia. Treze dessas refinarias pertencem a Petrobras e respondem por 98,2% da

capacidade total, sendo a Refinaria de Paulínia (Replan), em São Paulo, a de maior capacidade instalada: 434 mil barris/dia ou 18% do total nacional. Já a Refinaria Gabriel Passos (Regap), localizada em Betim - Minas Gerais, tem capacidade autorizada de refino de 166 mil barris/dia (ANP, 2019).

Em 2018, foi processada uma carga de 1,7 milhões de barris/dia pelo parque de refino nacional, total dividido entre 1,7 milhão de barris/dia de petróleo (95,9% da carga total) e 71,6 mil barris/dia de outras cargas (resíduos de petróleo, resíduos de terminais e resíduos de derivados), sendo que 86% eram de origem nacional e 9,8% importada (ANP, 2019).

Dessa forma, constata-se o grande potencial brasileiro para produção de petróleo, sendo um recurso muito importante para o Brasil em termos econômicos. Porém, a cadeia produtiva do petróleo brasileiro não envolve apenas aspectos estratégicos, mas também ambientais, uma vez que as refinarias geram grandes volumes de efluentes, consomem grandes quantidades de água e energia.

3.3 TRATAMENTO E RECICLO DE ÁGUA NA REFINARIA

O petróleo, após ser extraído e passar por um tratamento primário, é encaminhado para as refinarias onde é processado, com a finalidade de se obter uma maior quantidade de derivados de alto valor agregado com menor custo operacional (FERRAZ, 2011). Durante este processo, diversos tipos de emissões industriais são gerados, como por exemplo, efluentes atmosféricos, resíduos sólidos e efluentes líquidos.

A indústria petroquímica, apesar de sua relevância econômica, demanda durante o processo de refino do petróleo, em média, 246 a 340 litros de água por dia para cada barril de óleo cru e gera cerca de 0,4 a 1,6 vezes em volume de água residual baseando-se no óleo processado (ALVA-ARGÁEZ et al., 2007).

Na prática, destaca-se o volume gerado de águas residuais, uma vez que a maioria dos processos fazem uso de grandes quantidades de água nas suas etapas de refino e purificação. Tal água representa a maior fonte de efluentes para as empresas abrangidas pelo setor de petróleo e gás e o gerenciamento desses resíduos apresenta custo muito elevado (SILVA, 2010). Segundo Singh

et al. (2010), nos Estados Unidos, a gestão e o tratamento da água produzida configuram um custo anual estimado em cerca de 18 bilhões de dólares. Devido à essa grande solicitação de água, o reuso pode contribuir significativamente na redução dos custos de processamento em refinarias. Entretanto, é fundamental que essas indústrias introduzam um sistema de gestão da água que compreenda tanto a racionalização no uso quanto a escolha do melhor método de tratamento.

O tratamento de efluentes, em geral, compreende etapas denominadas de tratamento preliminar, primário, secundário e/ou terciário. O tratamento preliminar envolve a remoção de sólidos grosseiros enquanto que no tratamento primário processos físicos são aplicados para a remoção de sólidos em suspensão ou líquidos imiscíveis (óleos). O tratamento secundário é responsável pela redução da carga orgânica solúvel biodegradável. Já no tratamento terciário, também conhecido como avançado, é conduzido o polimento do efluente intermediário visando a remoção de contaminantes específicos, refratários ou menores, que não foram eliminados pelas etapas anteriores (METCALF e EDDY, 2014; VON SPERLING, 2014; BRAGA et al., 2008). A Figura 1 ilustra um processo que combina todos os tipos de tratamento para que o efluente final possa ser lançado dentro dos padrões da legislação vigente, porém a escolha do tipo de tratamento depende das características do processo e da matéria-prima utilizada.

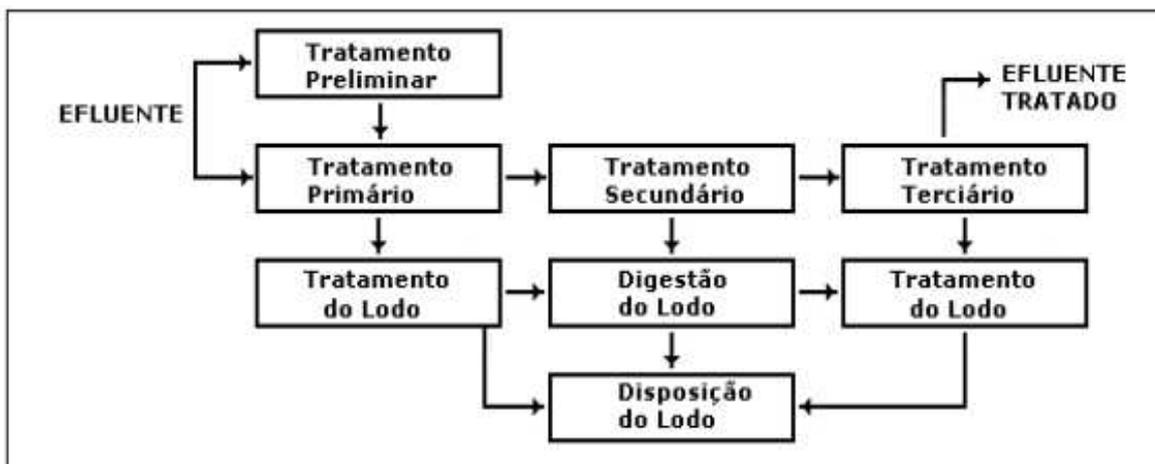


Figura 1 - Sistema geral de tratamento de efluentes
Fonte: SAMPAIO et al. (2010).

Se forem implementadas etapas adicionais de tratamento, como no caso do tratamento terciário/avançado, ainda que mais onerosas, é possível recuperar a água do efluente, diminuindo o descarte e viabilizando sua reutilização em algum processo da refinaria, reduzindo a demanda por captação de água.

Segundo GAZZANEO e SECKLER (2013), geralmente, nas refinarias, toda a água decorrente do processamento é misturada, constituindo uma única corrente que é direcionada para tratamento. As etapas de tratamento ajudam a reduzir drasticamente a quantidade de contaminantes presentes na água, principalmente a quantidade de óleos.

As correntes residuárias aquosas, denominadas de efluente, são correntes oriundas de vários setores do processamento na refinaria como unidades de resfriamento, sistemas de lavagem de trocadores de calor, drenagem de bombas, sistema de esgoto sanitário, sistemas de águas ácidas (coleta de condensados de topo de torres de fracionamento, água produzida, dentre outros), que são direcionadas para as etapas de tratamento.

Para o enquadramento dos corpos hídricos e controle das condições de lançamento dos efluentes industriais no Brasil, é vedado o lançamento de efluentes em desacordo com as condições e padrões estabelecidos pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Os estados possuem legislação específica, que pode ser, em alguns casos, mais restritiva do que a legislação federal. Os principais sais e metais componentes do CEDR, como sódio, cálcio, estrôncio e cloreto não apresentam padrão específico de lançamento. Já para os orgânicos, é exigida uma redução de 60% da DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) em relação ao valor deste parâmetro antes do tratamento do efluente (CONAMA, 2011).

A Estação de Tratamento de Despejo Industrial (ETDI) da Refinaria Gabriel Passos - REGAP é a unidade responsável pelo tratamento de todo efluente gerado nesta refinaria e tem como finalidade atender aos parâmetros de qualidade da água para retorná-la ao meio ambiente. A Figura 2 apresenta o fluxograma com as etapas de tratamento existentes e as etapas ainda em estudo.

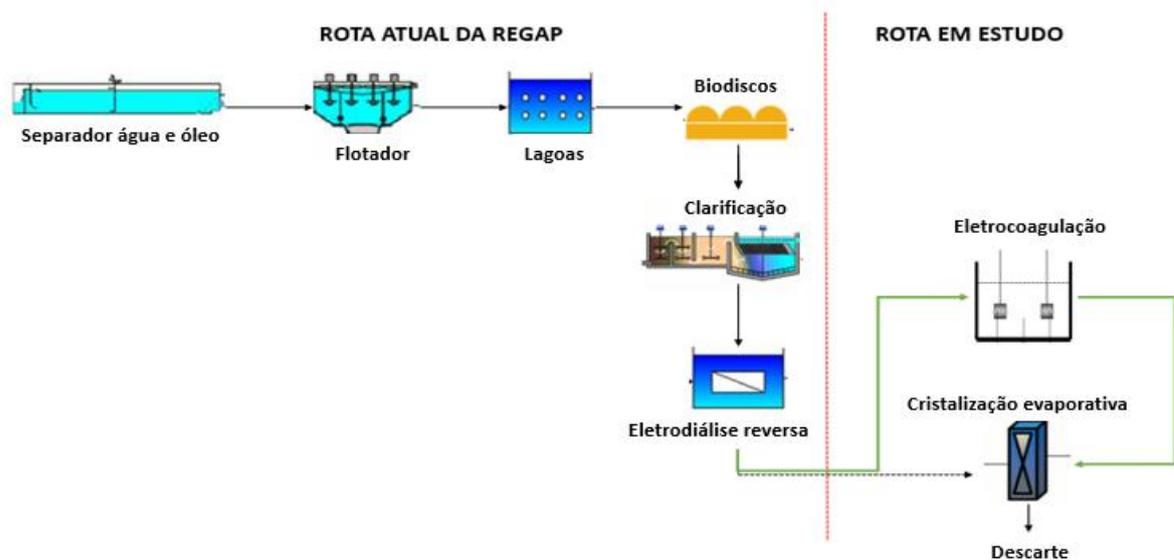


Figura 2 - Fluxograma identificando a rota atual de tratamento na REGAP e a rota em avaliação neste trabalho.

A ETDI é constituída das etapas de separação água e óleo, flotação, lagoas de polimento, sistema de biodiscos, clarificação e eletrodíálise reversa, ainda contando com estudos em uma unidade piloto de cristalização evaporativa.

3.3.1 A cristalização evaporativa e os elementos incrustantes

A unidade de eletrodíálise reversa (EDR) produz o concentrado salino que alimenta a unidade de cristalização já instalada, mas ainda em fase de ajustes. A cristalização evaporativa é uma alternativa de tratamento para aumentar a recuperação de água e resolver o problema de descarte do concentrado salino produzido (MORILLO et al., 2014). A cristalização é uma operação complexa, influenciada pelas variáveis de processo que determinam o tamanho, forma, número e distribuição de tamanho dos cristais. Por sua vez, as propriedades dos sólidos são controladas pelas cinéticas de nucleação e crescimento dos cristais, ambas afetados por vários fatores hidrodinâmicos e também pela presença de impurezas (Randall et al., 2011; Lewis et al., 2010).

Esta é uma tecnologia consolidada para a cristalização de particulados simples. Porém, neste contexto, novos desafios estão presentes, pois, uma mistura de sólidos o qual contém sais inorgânicos, amônia e traços de compostos orgânicos do tipo hidrocarbonetos de cadeia longa, precisa ser cristalizada simultaneamente em um único equipamento, onde a incrustação seja

minimizada e os sólidos formados apresentem características de elevada separabilidade sólido-líquido.

Nesse sentido, pesquisas realizadas por Becheleni et al. (2015) com o concentrado salino da EDR tiveram como objetivo tratar esse efluente através da cristalização evaporativa. A cristalização do concentrado real aquoso proveniente da unidade de eletrodialise resultou principalmente na cristalização de sulfato de bário, sulfato de estrôncio, carbonato de cálcio e magnésio e sulfato de cálcio dihidratado. A formação de NaCl ocorre somente em frações evaporadas acima de 99,5%.

Porém, os estudos também mostraram que a presença de impurezas inorgânicas (cálcio, estrôncio, sódio, bário e outros) e orgânicas na solução pode comprometer a eficiência do processo, uma vez que os orgânicos presentes no concentrado da EDR se concentraram na água mãe, ficando aderidos aos sólidos, conferindo aos mesmos um caráter oleoso. Verificou-se também a formação de incrustações nas paredes do cristalizador e parcialmente nos equipamentos (BECHELENI et al., 2015).

As condições dessa operação formam a base para a fundamentação desse trabalho, um vez que a implementação de novas metodologias se torna necessário para o pré-tratamento do C-EDR, possibilitando a redução do descarte líquido de processos, aumentando a reutilização da água no processo.

3.3.2 O efluente concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR)

Embora o reuso possa trazer benefícios relacionados a diminuição de novas captações nos cursos d'água, implementando um processo mais sustentável e economicamente viável na indústria do petróleo, a recirculação acarreta um enriquecimento salino da água à medida que ela repassa no processo. De acordo com Lide (1990), devido às propriedades físico-químicas da água, ela funciona como um "solvente universal", e grande parte dos contaminantes tende a se solubilizar e ficar dissolvida no meio aquoso.

Nas refinarias, os processos de separação por membranas vêm ganhando destaque para a recuperação da água, uma vez que se mostram adequados e eficientes para a separação de diversos componentes, Entretanto,

esta técnica gera um concentrado salino que necessita de tratamento e ou destinação final adequada.

Dentre os métodos de separação por membranas, pode-se citar a eletrodialise reversa que é utilizada na Refinaria Gabriel Passos (REGAP), em Betim/MG, pertencente a Petrobras. Parte do efluente já tratado e que atende aos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação é desviado e passa por um sistema de coagulação química e posteriormente por uma unidade de eletrodialise reversa, gerando água de reuso e um concentrado salino (C-EDR), atual corrente de alimentação da unidade de cristalização.

No processo de eletrodialise, uma diferença de potencial elétrico é utilizada como agente propulsor para a separação de compostos iônicos através de membranas seletivas, semipermeáveis, provocando a passagem de uma corrente elétrica no meio hídrico. Os cátions migram para o eletrodo negativo e os ânions para o positivo. A alternância entre as membranas seletivas (para cátions e para ânions) ocasiona a separação das correntes de permeado (água tratada) e de concentrado (efluente concentrado salino) (METCALF e EDDY, 2014, CAVALCANTI, 2016). Outro estágio mais avançado da eletrodialise é a eletrodialise reversa (EDR), onde a reversão do campo elétrico propicia a autolimpeza das membranas (CAVALCANTI, 2016). Na Figura 3 é apresentada uma ilustração esquemática do processo de separação por eletrodialise.

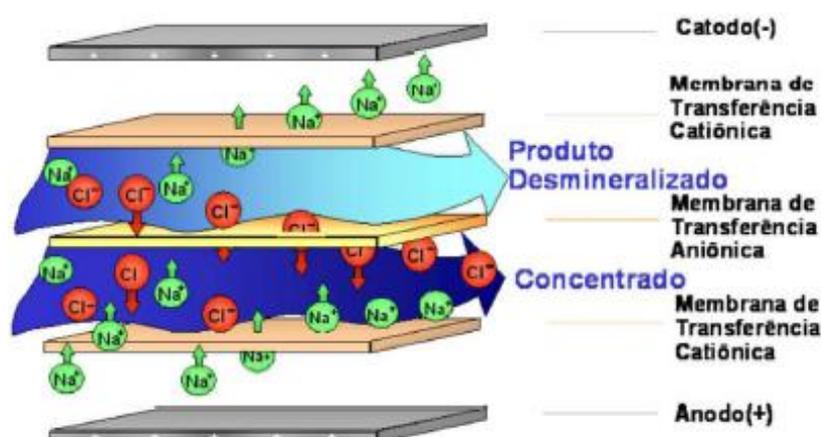


Figura 3 - Estrutura de um módulo de membranas usado na eletrodialise
Fonte: GONTIJO (2014).

No entanto, à medida que ocorre a remoção dos contaminantes dissolvidos entre as membranas gerando uma água de qualidade superior, uma nova corrente de efluente desta etapa de tratamento é produzida, ainda mais enriquecido em sais dissolvidos. Esse concentrado gerado não pode ser lançado no corpo receptor diretamente, segundo a resolução 430/2011 do CONAMA, pois pode alterar as condições de salinidade do corpo receptor, o que não é permitido pela legislação.

A caracterização do efluente real C-EDR de uma refinaria de petróleo, similar ao utilizado no presente estudo, foi realizada por Becheleni et al. (2015) e encontra-se representada na tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização típica para a corrente de concentrado da eletrodialise reversa (C-EDR) de uma refinaria de petróleo

Parâmetros	Concentração Média (mg/L)
Ba	0,9
Carbonato (com CaCO ₃)	375,1
Ca	245,7
Cloretos	1.383,1
Sr	5,5
Fosfato	23,9
Mg	82,3
N como NH ₃	35,7
Nitratos	56,1
K	39,8
SiO ₂	17,8
Na	1.003,8
Sulfato	646,1
DQO (Demanda Química de Oxigênio)	44,1
CI (Carbono inorgânico)	28,8
NT (Nitrogênio total)	134,7
SDT (Sólidos totais dissolvidos)	2.358,5
pH	7,8

Fonte: adaptado BECHELENI et al. (2015).

A remoção de orgânicos residuais e sais dissolvidos advindos dos processos de tratamentos anteriores configuram um ganho interessante do

ponto de vista do processo para as etapas subsequentes. De fato, Mesquita et al. (2017) estudaram a remoção de orgânicos refratários do efluente da eletrodialise reversa por adsorção em carvão de ossos bovinos, obtendo reduções parciais de até 45 % de carga orgânica. Azerrad et al. (2018), propuseram a integração de uma etapa de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes salinos proveniente de dois estágios de osmose reversa (tecnologia também utilizada na indústria petrolífera) de uma planta comercial de tratamento de água, visando a redução de compostos orgânicos e sais. Este trabalho mostrou que cerca dos 50% de orgânicos, mais de 99% do fosfato e cerca de 90% dos compostos de carbonato foram removidos utilizando este método.

A alternativa atual em avaliação para o tratamento do C-EDR na ETDI da Refinaria Gabriel Passos é a cristalização evaporativa, que por sua vez apresenta alguns gargalos na operação.

Nesse sentido, este trabalho visa avaliar a técnica da eletrocoagulação como uma alternativa para o pré-tratamento do concentrado salino da eletrodialise reversa. Tal método vem ganhando destaque no cenário do tratamento de efluentes aquosos, devido à algumas características associadas a operação. Apesar de ser um processo já consolidado, este método ainda não foi muito utilizado para efluentes de refinarias, por isso apresenta grandes oportunidades de estudo.

3.4 ELETROCOAGULAÇÃO

Entre as técnicas eletroquímicas empregadas no tratamento de efluentes, a eletrocoagulação (EC) tem recebido uma atenção considerável nos últimos anos devido à sua alta eficiência e tratamento na remoção de metais, sólidos, óleos e graxas, além de contaminantes orgânicos ou inorgânicos em suspensão, que podem ser coagulados a partir dos efluentes (MOUSSA et al., 2017).

A eletrocoagulação é um processo complexo envolvendo fenômenos químicos e físicos que utiliza eletrodos consumíveis (ditos de sacrifício) para fornecer íons para o meio. O sistema consiste em pares de eletrodos metálicos, que são dispostos para formar anodos e catodos. Assim, ocorre a geração *in situ* de coagulantes pela eletro-dissolução de um anodo de sacrifício, geralmente

feito de ferro ou alumínio. Simultaneamente, os gases eletrolíticos, como o hidrogênio, são gerados no cátodo (CAÑIZARES et al., 2009; ARROYO, 2011).

Meneses et al. (2012) propõem o processo eletroquímico como sendo a produção de íons *in situ* e que acontece em três estágios sucessivos: (1) formação de coagulante pela oxidação eletrolítica do eletrodo de sacrifício; (2) desestabilização da suspensão e quebra de emulsões; (3) agregação das substâncias desestabilizadas formando coágulos e/ou flocos. Concomitante a isso, a água também sofre eletrólise produzindo microbolhas de hidrogênio, que podem aderir as partículas floculadas, provocando a flotação dos contaminantes (MOLLAH et al., 2004). A Figura 4 apresenta o esquema do processo de eletrocoagulação na célula eletroquímica.

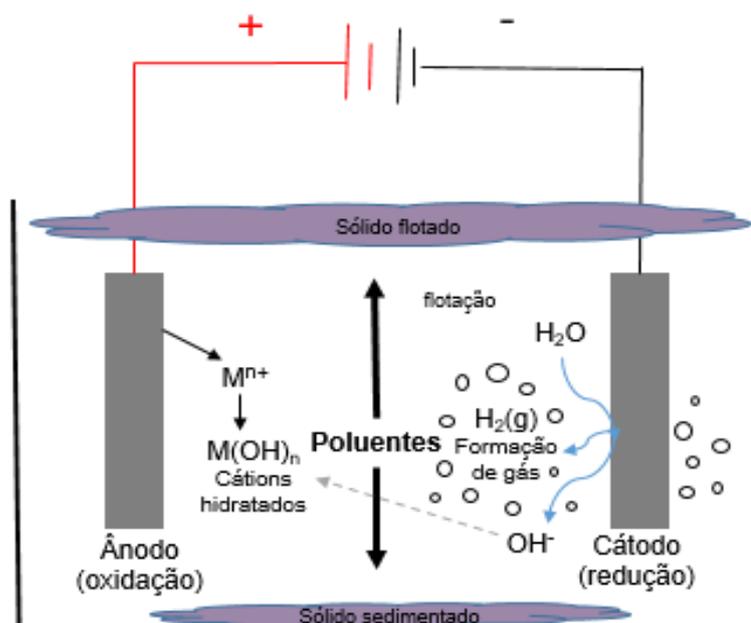


Figura 4 – Esquema do processo de floculação dos poluentes em uma célula eletroquímica

A eletrocoagulação, em resumo, pode ser compreendida como um processo fundamentalmente baseado em reações de oxidação e redução utilizando um anodo de sacrifício. Ou seja, a EC é promovida pela dissolução anódica de um eletrodo metálico e pela produção de hidróxilas geradas pela hidrólise da água no catodo. Portanto, é necessária a aplicação de uma corrente elétrica contínua para que essas reações ocorram. Tais reações provocam a formação de hidróxidos metálicos gelatinosos que desestabilizam a suspensão

e aglutinam as partículas, promovendo a remoção dos poluentes pela coagulação (FERREIRA et al., 2013).

A seleção do método de tratamento a ser aplicado depende de vários fatores, sejam eles relacionados a característica do efluente, disponibilidade física e fatores econômicos. Algumas das principais vantagens e desvantagens da eletrocoagulação estão descritas no Quadro 1.

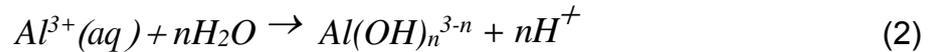
Quadro 1- Vantagens e desvantagens da eletrocoagulação

Vantagens	Desvantagens
A eletrocoagulação requer equipamentos simples e de fácil operação.	Os eletrodos de sacrifício são dissolvidos no efluente como resultado da oxidação, por isso devem ser substituídos regularmente.
O efluente tratado por EC é claro e sem odor. Também possui pouca quantidade de sólidos totais dissolvidos quando comparado com tratamentos químicos.	A camada impermeável de óxido que se forma no catodo leva a uma menor eficiência do sistema (passivação do eletrodo).
Há pequena formação de lodo.	O uso de eletricidade pode ser elevado em vários lugares.
Remove partículas coloidais.	Requer uma elevada condutividade para o efluente em suspensão.
Pode ou não haver a utilização de substâncias químicas e as bolhas de gás produzidas pela eletrólise facilitam o transporte de poluentes para a superfície solução (flotação).	Em alguns casos, os hidróxidos gelatinosos podem se solubilizar no efluente.

Fonte: adaptado de MOUSSA et al, (2017); ELICKER et al. (2014); FERREIRA et al. (2013).

Na eletrocoagulação, as semi-reações eletroquímicas que acontecem em cada eletrodo variam de acordo com o pH de operação e as espécies presentes no sistema (MERMA, 2008), portanto este é um processo bastante complexo, com a formação simultânea de vários compostos.

As reações expressas nas Equações 1 e 2 representam uma generalização das reações que podem ocorrer no anodo quando utiliza-se eletrodos de alumínio, onde “n” é o nox (valência) do elemento químico.



Já no catodo várias reações paralelas ocorrem na célula de EC, o que inclui a evolução de bolhas de hidrogênio juntamente com os íons OH⁻, que ocasionam um aumento no pH da solução como expresso pela equação 3.



É importante ressaltar que, quando o alumínio é empregado como anodo de sacrifício, a formação de hidróxidos complexos de alumínio é um processo gradativo, que envolve mecanismos de desprotonação-desidratação. As espécies complexas de alumínio agindo como coagulantes são adsorvidas pelas partículas e assim neutralizam as cargas superficiais, resultando em uma desestabilização da suspensão. As bolhas de hidrogênio formadas no catodo adsorvem as partículas floculadas e as induzem a flotação (BENSADOK et al., 2008).

Os íons metálicos que são formados durante a hidrólise produzem várias espécies de hidróxidos metálicos que variam dependendo do pH da solução (BENSADOK et al., 2008). No gráfico da figura 5 são mostradas as espécies de hidróxidos de alumínio que são formados de acordo com o pH da solução.

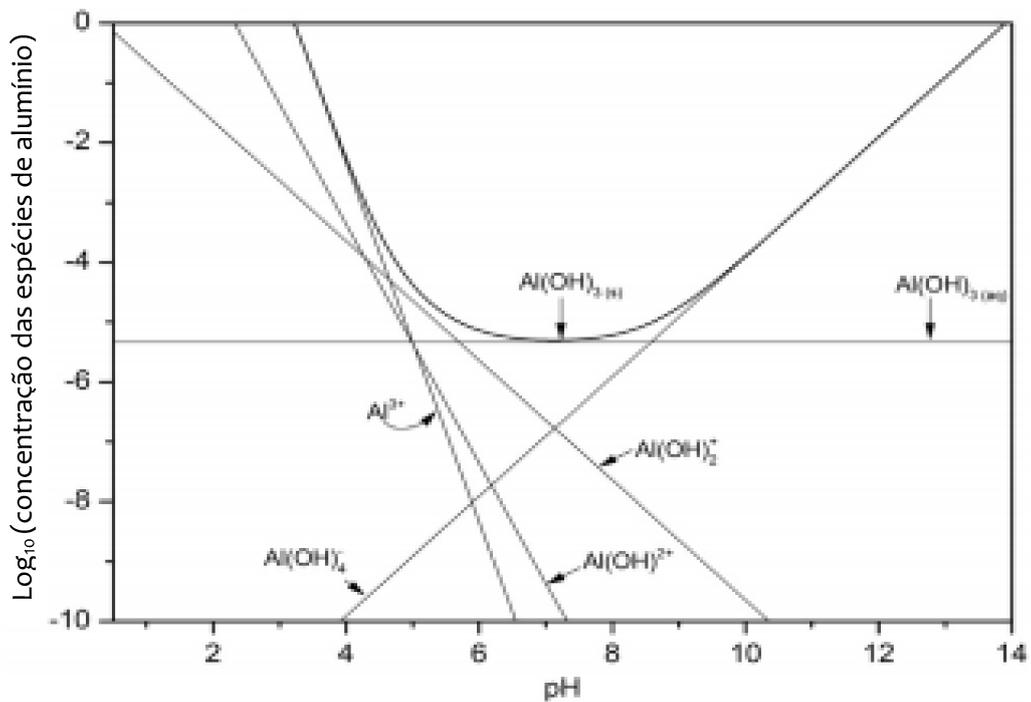


Figura 5 - Diagrama de solubilidade para o alumínio
 Fonte: GRAÇA et al. (2019)

Assim, a eletrocoagulação apresenta-se como uma técnica, que apesar de mais de um século de uso, ainda tem muitos aspectos a serem estudados e compreendidos. A complexidade provavelmente reside no fato da eletrocoagulação envolver a interseção de outros fenômenos e operações, tais como eletroquímica, química aquática, coagulação e flotação, conforme pode ser observado no diagrama da Figura 6.

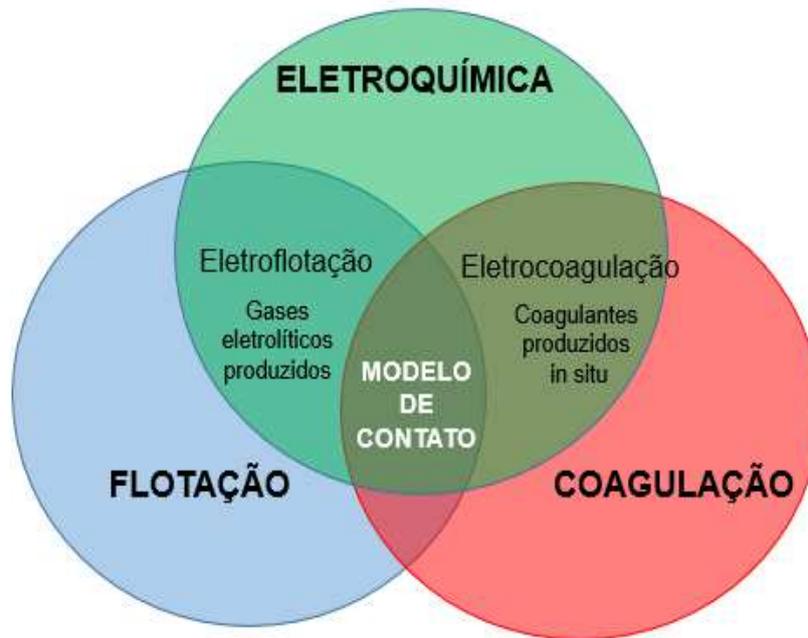


Figura 6 - Relação entre as três operações no tratamento de efluentes.

De fato, a eletrocoagulação tem sido aplicada a diferentes tipos de efluentes nos últimos anos, alcançando resultados expressivos na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos. Trabalhos realizados por Khatibikamal et al. (2010) propuseram a utilização da EC com eletrodos de alumínio para tratamento de efluentes provenientes da indústria do aço, objetivando a remoção de flúor de concentração inicial 6mg/L, que atingiu níveis finais de 0,5 mg/L. Analogamente, estudos conduzidos por Guzmán et al. (2016), investigaram o uso da EC para a remoção de arsênio e flúor de águas subterrâneas contaminadas, obtendo águas com padrão dentro das normas mexicanas de descarte. Já Ferreira et al. (2013), objetivaram a remoção de metais de águas artificialmente contaminadas com níquel, cobre e zinco, alcançando eficiências de eliminação de mais de 95% de todos metais em 60 minutos de tratamento.

Outros estudos se basearam na remoção de orgânicos de efluentes industriais. Este é o caso de Borsa (2014), que estudou a remoção de orgânicos em um efluente oleoso da indústria de forjaria, obtendo remoções de cerca de 90% de DQO utilizando a técnica da EC. A otimização de parâmetros operacionais da eletrocoagulação também foi pesquisada por Silva et al. (2017), os quais avaliaram o tratamento de água residuais de lavagem de veículos, obtendo em apenas 20 minutos de operação, remoções de 73% de DQO e 90 %

de sólidos totais dissolvidos, e conseqüentemente a diminuição de turbidez do efluente em questão.

A tabela 2 apresenta uma visão geral da recente aplicação da eletrocoagulação no tratamento de diferentes tipos de águas residuais provenientes da indústria petroquímica. Dentre essas, efluentes de refinarias de petróleo (Pérez et al. 2016; Hariz et al., 2013; El-Naas et al. 2013; Gatsios et al. 2015) que geralmente contém altas concentrações de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, produtos químicos, sólidos dissolvidos, DBO e DQO. Além disso, tem-se as águas de produção (Esmailirad et al., 2015; Souza, 2012) que são muito salinas e contém vários contaminantes, incluindo produtos químicos de produção, óleos dispersos e dissolvidos, gases dissolvidos e metais diferentes.

Tabela 2 - Aplicações recentes da EC em efluentes da indústria do petróleo

Poluentes removidos	Modo de operação do reator	Material do eletrodo	Densidade de corrente utilizada	Eficiência de remoção	Referência
DQO TPH	Batelada	Alumínio (catodo e anodo)	30, 40 mA/cm ²	88% 80%	Pérez et al., 2016
DQO Sulfeto	Batelada	Alumínio e ferro (alternando catodo e anodo)	21,1 mA/cm ²	80% 58%	Hariz et al., 2013
DQO	Contínuo	Alumínio (catodo e anodo)	40,0 mA/cm ²	57%	El-Naas et al., 2013
Mn Cu Zn	Batelada	Alumínio e ferro (alternando catodo e anodo)	13,30 mA/cm ²	88% 100% 100%	Gatsios et al., 2015
Mg Ca Ba Sr B TOC	Abrandamento + EC Batelada	Alumínio e ferro (alternando catodo e anodo)	92,4 mA/cm ²	70% 90% 74,2% 61,1% 74% 64%	Esmailirad et al., 2015
Ba Sr Zn TOC	Batelada e contínuo	Alumínio (catodo e anodo)	4,30 mA/cm ²	19% 77% 78% 50%	Souza, 2012

Isso posto, a eletrocoagulação se destaca com alto potencial de aplicabilidade na integração do processo de tratamento de efluentes, com vistas ao avanço da gestão de efluentes aquosos industriais, almejado por muitas empresas de diferentes setores. Porém, o mecanismo da EC é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente da condutividade. Além

disso, outras características tais como pH, densidade de corrente, tamanho de partícula, tipo de eletrodo e concentrações dos constituintes químicos irão influenciar neste processo. Portanto o estudo dessas variáveis é de extrema importância para operações mais eficientes e de menor custo possível.

3.4.1 Parâmetros importantes na eletrocoagulação

A estrutura do tratamento por eletrocoagulação precisa ser estabelecida levando-se em consideração os principais parâmetros que afetam a operação. Abaixo são apresentados fatores importantes que devem ser dimensionados e controlados durante o processo, relacionados tanto aos efeitos na operação quanto aos custos do sistema.

A corrente elétrica aplicada para o sistema da eletrocoagulação associada a área dos eletrodos fornece a densidade de corrente, que vai determinar a quantidade de íons Al^{3+} ou Fe^{2+} liberados dos respectivos eletrodos.. Segundo Souza (2012), altas densidades de corrente provocam o aquecimento do efluente, ocasionando a perda de parte da energia empregada que não estará sendo utilizada diretamente no processo de remoção dos contaminantes. Além disso, o aumento excessivo da corrente pode diminuir a eficiência à medida que passa a haver competição entre a dissolução do metal e a evolução de oxigênio. A densidade de corrente deve ser avaliada em conjunto com outros parâmetros operacionais tais como, pH, temperatura, vazão dentre outros (CHEN, 2004).

O efeito da temperatura no processo de eletrocoagulação ainda não foi muito investigado pela literatura. Sabe-se que, o aumento da temperatura resulta no decréscimo da eficiência de corrente. Essa diminuição com a elevação da temperatura foi atribuída ao aumento da ação de destruição do filme de hidróxido de alumínio (para eletrodos de alumínio) aderido à superfície do eletrodo. Quando a temperatura é muito alta, há uma contração, reduzindo os grandes poros do hidróxido de alumínio $[Al(OH)_3]$, o que resulta em flocos mais compactos e mais prováveis de aderirem à superfície do eletrodo (passivação), dificultando a subsequente dissolução anódica (CHEN, 2004).

Entretanto, um pequeno aumento da temperatura contribui para a mobilidade dos íons presentes em solução, acelerando as taxas de reação e aumentando a colisão dos íons com os polímeros derivados dos íons hidroxila.

Enquanto isso, a geração de radicais hidroxila na solução é facilitada pelo aumento da temperatura devido à maior transferência de massa das diferentes espécies, levando a um realce da taxa de reação dos radicais com os poluentes. Porém, um excesso de aumento de temperatura pode provocar a solubilização dos compostos que apresentam aumento de solubilidade com o aumento da temperatura, diminuindo a eficiência de precipitação (CHEN, 2004; SONG et al., 2007).

O pH do efluente na eletrocoagulação influencia tanto a eficiência de corrente, bem como, a solubilidade dos hidróxidos metálicos. A eficiência do tratamento depende da natureza dos poluentes, sendo que a melhor eficiência de remoção encontrada desses poluentes, geralmente se situa em pH próximo a 7. O consumo de energia, entretanto, aumenta em pH neutro, devido à variação da condutividade. Quando a condutividade é alta, o efeito do pH não é significativo. O alumínio eletrogerado pode formar hidroxí-complexos monoméricos e poliméricos dependendo da faixa de pH (CHEN, 2004).

O pH do efluente após a eletrocoagulação pode aumentar para efluentes ácidos e decrescer para efluentes alcalinos. O aumento do pH em condições ácidas foi atribuído a liberação de hidrogênio no catodo, quando o gás hidrogênio produzido é totalmente liberado da célula eletroquímica, em meio ácido, resta em solução a presença de íons hidróxidos resultantes da hidrólise da água, o que ocasiona o aumento de pH (CHEN, 2004).

O tempo de tratamento é uma das variáveis mais significantes no processo de eletrocoagulação. É entendido como sendo o tempo previsto, considerado suficiente para que transcorra todo o processo de formação de hidróxidos metálicos até a completa coagulação das impurezas presentes no efluente a ser tratado. Conforme a literatura, os tempos de residência variam de um experimento para outro, dependendo do tipo de efluente e sistema empregado, geralmente o processo normal ocorre em 15 a 175 minutos, obtendo a máxima remoção possível de diversos íons metálicos e orgânicos (MURTHY e PARMAR, 2011).

Na engenharia eletroquímica os modelos de reatores devem ser desenvolvidos baseando-se na característica do efluente, forma de operação e no dimensionamento (escala de laboratório ou industrial), sempre focando na eficiência máxima do equipamento (MOLLAH, 2004). É observado que na

eletrocoagulação, segundo as condições de operação relatadas e o desempenho, espelhados em uma grande variedade de projetos existentes na literatura, demanda que os reatores sejam “ajustados” para servir a uma aplicação específica (WIMMER, 2007). O modo de operação dos reatores (Figura 7a e 7b) pode ser contínuo ou batelada, e até mesmo combinado, variando de acordo com o modo desejado. Reatores operando continuamente permitem a renovação de efluente a ser tratado dentro do reator. O composto permite combinar dois tipos de processos eletroquímicos diferentes, por exemplo, eletrocoagulação (óleos-graxas e metais pesados) e eletrooxidação (compostos orgânicos). Já reator em batelada não permite e nem realiza a troca do fluxo de efluente dentro do reator, que fica confinado de acordo com o tempo de tratamento desejado.

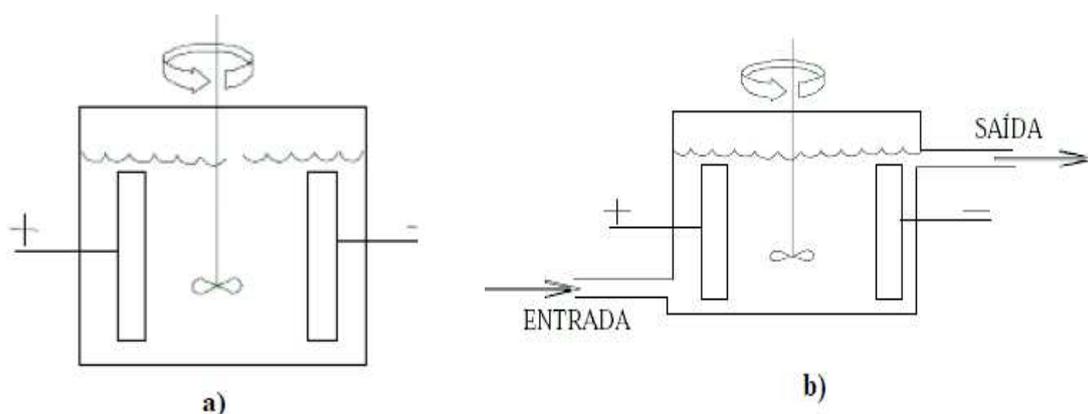


Figura 7 - Geometria dos reatores de operações simples: a) batelada, b) contínuo
Fonte: adaptado de OLIVEIRA et al. (2003).

Em ambos os casos, a agitação pode estar presente, influenciando fortemente no desempenho e na eficácia dos reatores de eletrocoagulação, principalmente na operação em batelada (HOLT et al., 2005). Nos processos de eletrofloculação e flotação, o transporte de massa pode ser mais eficiente através do aumento da turbulência ou mistura, ajudando a reduzir a passivação dos eletrodos. Da mesma forma, a mistura do fluido pode ser ampliada, aumentando-se o fluxo dentro do reator de eletrocoagulação contínuo (MOLLAH, 2004).

Em qualquer processo eletroquímico, o material do eletrodo tem efeito significativo no tratamento do efluente. Na eletrocoagulação, eletrodos de ferro

e alumínio são os materiais mais utilizados por apresentarem baixo custo e estarem facilmente disponíveis (KUMAR et al., 2006).

As chapas de alumínio são mais comumente utilizadas em aplicações no tratamento de águas residuais, seja de forma isolada ou combinada com chapas de ferro, devido à alta eficiência de coagulação dos íons Al^{3+} (Chen, 2004). Além disso, eletrodos de ferro podem apresentar desvantagens dependendo da aplicação final, uma vez que efluente durante e após o tratamento ficará com uma coloração residual verde ou amarela bastante forte. Esta coloração é proveniente dos íons Fe^{2+} (cor verde) e Fe^{3+} (cor amarela) gerados no tratamento eletrolítico. Já com o eletrodo de alumínio, o efluente final fica claro e estável, não apresentando coloração residual após filtração (Ferreira, 2006).

Em relação aos eletrodos, na eletrocoagulação em sistemas simples, eles são normalmente conectados no modo monopolar ou bipolar, como apresentado na figura 8.

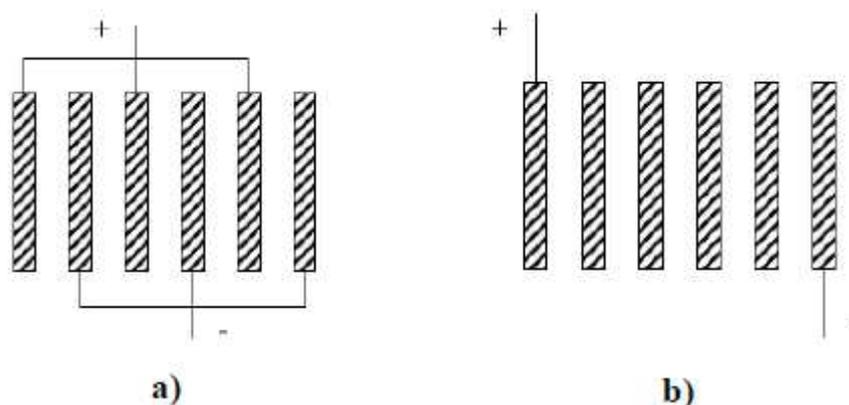


Figura 8 - Arranjo dos eletrodos de acordo com a conexão: a) monopolar e b) bipolar
Fonte: WIMMER (2007).

De acordo com as características do efluente, a eficiência do processo na EC pode ser elevada variando-se a distância entre os eletrodos. A influência desse parâmetro no processo pode ser explicada pelo fato do campo elétrico entre os eletrodos diminuir à medida que esta variável aumenta. Em situações onde o valor da condutividade é moderado, um menor distanciamento entre os eletrodos deve ser utilizado, reduzindo assim o consumo de energia sem alterar o grau de separação, visto que neste caso, a corrente não seria alterada, facilitando a transferência de massa e a floculação dos poluentes (CRESPILHO, 2004).

Os custos com os recursos e materiais empregados na eletrocoagulação também são fatores importantes no processo, principalmente para efeito de comparação econômica, quando se visa o dimensionamento industrial. Segundo Ticianelli e Gonzalez (2005), as leis de Faraday sobre a eletrólise surgidas em 1835, possibilitam o cálculo teórico da quantidade de eletrodo consumido na reação. A primeira lei diz que a massa de uma substância hidrolisada é diretamente proporcional à corrente elétrica que atravessa a solução. Assim, o consumo de eletrodo será diretamente proporcional ao tempo de tratamento (para uma mesma corrente), ou diretamente proporcional à corrente elétrica que passa na célula eletrolítica (para um mesmo tempo de tratamento). A segunda lei diz que a massa de uma substância eletrolisada é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento (para uma mesma corrente). A Equação 4 que relaciona essas duas leis é dada por:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{Z \cdot F} \quad (4)$$

Onde m é a massa de eletrodo dissolvido (em gramas por litro de solução tratada), I é a intensidade de corrente (em Ampères), t é o tempo de tratamento (em segundos), M é a massa molecular ou atômica do eletrodo (em g/mol), Z é a valência do elemento do eletrodo na reação, F é a constante de Faraday (96.486 C/mol).

O cálculo do consumo real de eletrodos durante processo de eletrocoagulação pode ser realizado pesando-se as placas (eletrodos) antes e depois do tratamento, obtendo a diferença entre as massas.

O tratamento de efluentes por EC é um processo que requer grande consumo de energia, sendo umas das principais despesas operacionais desse processo eletrolítico. De acordo com Kobya (2006), é possível calcular o consumo de energia, assim como o custo operacional elétrico (COE) através da Equação 5, onde U é a tensão elétrica aplicada (Volts), I é a intensidade de corrente (Ampères), t é o tempo de tratamento (em horas), V é o volume de efluente tratado (Litros) e PPE é o preço da energia elétrica (R\$/KWh).

$$COE = \frac{U \cdot I \cdot t}{V} \cdot PEE \quad (5)$$

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos experimentais adotados neste trabalho foram divididos em três etapas distintas (Figura 9), visando maior clareza na exposição da metodologia.

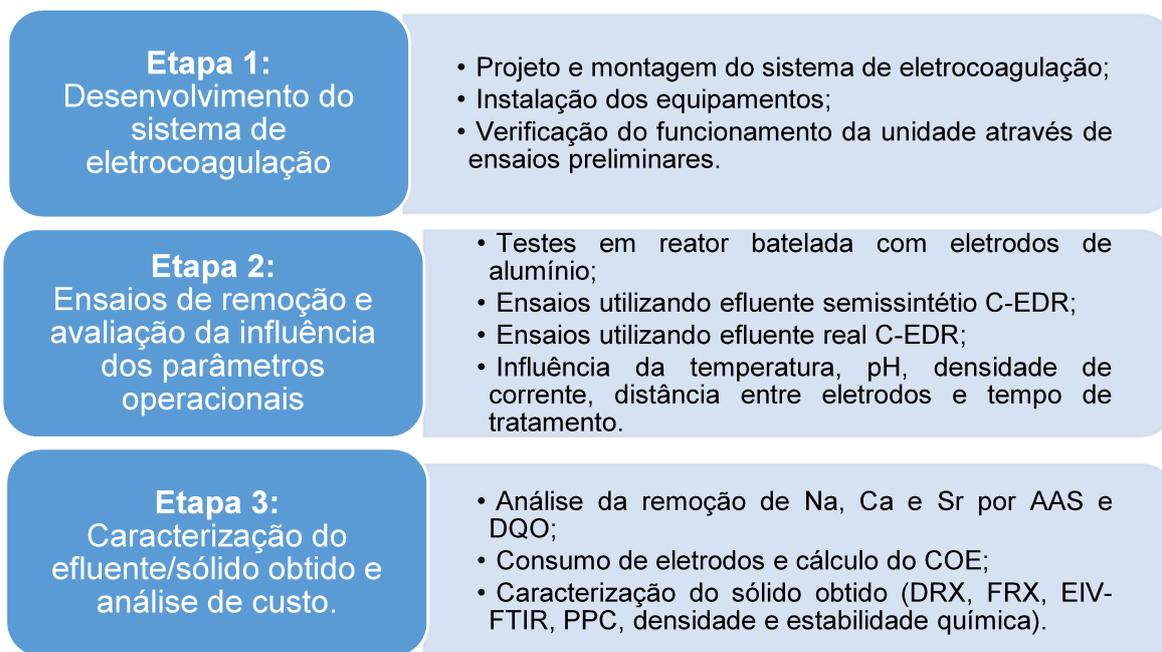


Figura 9 - Metodologia utilizada neste trabalho

4.1 MONTAGEM DO SISTEMA DE ELETROCOGULAÇÃO

As atividades da etapa inicial tiveram como foco principal a construção do sistema de tratamento de efluentes, desde a concepção do projeto até a instalação de todos os equipamentos, além da verificação do funcionamento da unidade por meio da realização de alguns ensaios preliminares. A proposta principal do trabalho foi a aplicação da eletrocoagulação no tratamento do efluente salino da etapa de eletrodíálise reversa de uma refinaria de petróleo. O conceito da unidade e os parâmetros de operação foram desenvolvidos baseando-se nas características de sistemas construídos por outros autores em suas pesquisas científicas, com destaque para Chagmai et al. (2019), Azerrad et al. (2018), Fiuza (2016) e Ferreira et al. (2011).

Para isso, inicialmente, foi construído um sistema de eletrocoagulação com capacidade total de 1 litro para tratamento em batelada. O reator é o

recipiente que abriga o conjunto de eletrodos e o local onde as reações eletroquímicas deste tratamento ocorrem. A Figura 10 mostra a sistema de EC construído, cujos elementos principais são uma fonte de energia de corrente contínua, conjunto de eletrodos de alumínio, um recipiente reator, agitador magnético e banho para controle de temperatura. A Tabela 3 apresenta de forma simplificada, as principais características do sistema de EC construído e dos equipamentos utilizados.

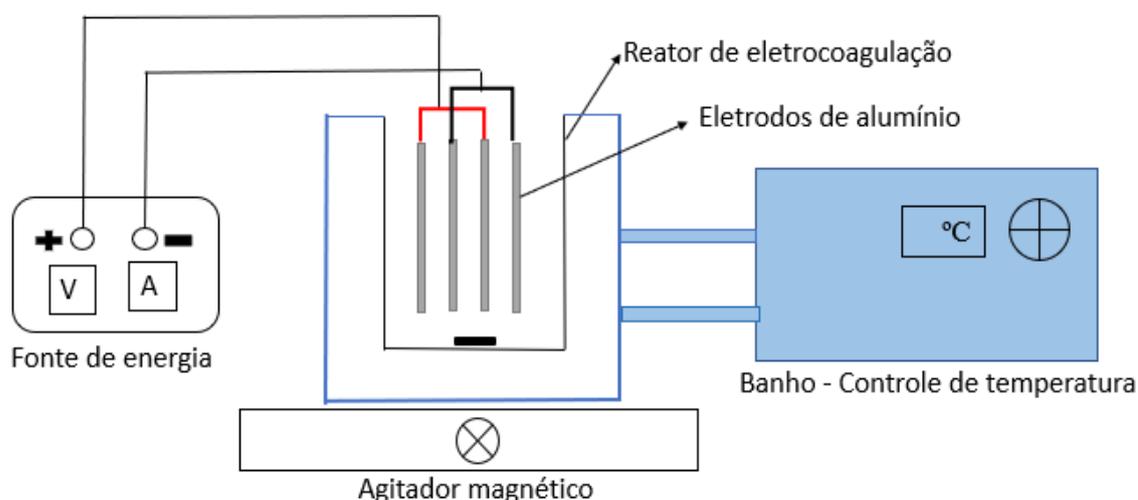


Figura 10 - Montagem do sistema de eletrocoagulação e seus principais elementos.

Tabela 3 – Características do sistema construído e equipamentos

Item	Descrição
Eletrodos	Alumínio (2 pares) Dimensões: 200mm x 60mm x 2mm.
Reator	Béquer de vidro de volume total de 1 litro
Fonte	Fonte regulável de corrente contínua Minipa MPL-3305M, tensão máxima 30V e corrente máxima 5A
Banho com controle de temperatura	Brookfield TC-502
Agitador magnético	Lucadema modelo 01/09, 500 W
Condutivímetro	MS Technopon, Modelo Mca 150P 40
pHmetro	MS Technopon, Modelo MA-210
Medidor temperatura	Sonda de temperatura, MS Technopon, Modelo MA-210

No intuito de averiguar o funcionamento da unidade construída foram realizados ensaios preliminares com efluente real da EDR, visando primordialmente testar as instalações elétricas e hidráulicas e observar o ajuste de parâmetros de tensão elétrica, corrente, controle de temperatura e agitação. Posteriormente, realizou-se os ensaios completos de eletrocoagulação para remoção de orgânicos e metais, utilizando-se os parâmetros de operação pré-determinados na metodologia.

4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para cumprir os objetivos propostos nesse trabalho, foi realizada uma programação das partes em estudo, de acordo com a disponibilidade do efluente. Devido à parada da unidade de eletrodialise, iniciou-se o trabalho com o efluente semissintético, preparado com a alimentação da EDR e ajustando-se o conteúdo de sais para aquele do concentrado real. O fluxograma da Figura 11, apresenta as etapas do planejamento experimental.

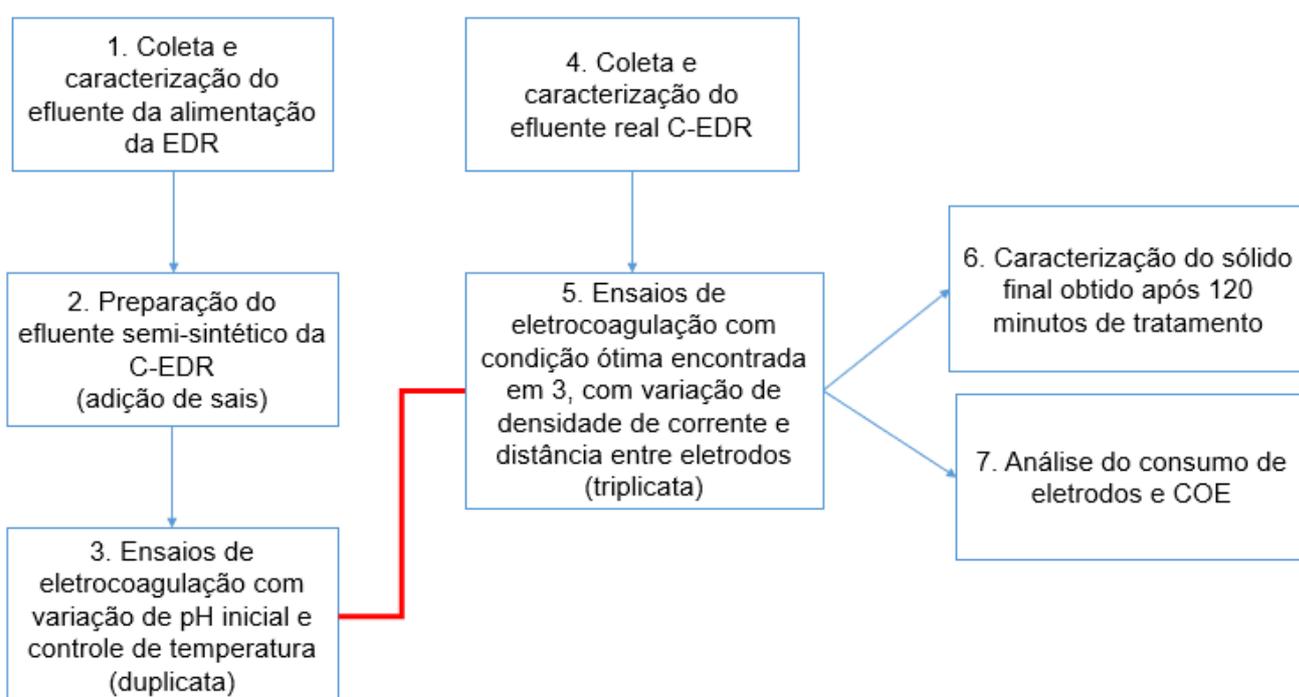


Figura 11 – Fluxograma do planejamento experimental deste trabalho

4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram utilizados 2 pares de eletrodos de alumínio de dimensões correspondentes a 60 mm de comprimento x 200 mm de altura (altura útil de 100 mm, correspondente à parte do eletrodo imersa no banho) x 2 mm de espessura. Os eletrodos foram montados com distância fixa variando entre 5 mm e 10 mm (dependendo do experimento), intercalando anodos e catodos na configuração monopolar. Antes de cada experimento os eletrodos foram inicialmente lavados em água corrente, sendo lixados com lixa d'água fina (gramatura 320), depois levados ao banho com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L por aproximadamente 10 minutos para retirar possíveis camadas oxidadas. Posteriormente, os eletrodos foram lavados abundantemente com água destilada, secos com papel toalha e colocados no dessecador até o momento do uso. Antes do início dos ensaios, os eletrodos foram pesados em balança analítica.

Para os ensaios com o efluente semissintético determinou-se o tempo de 1 hora de tratamento e uma duplicata de 2 horas. Já para os ensaios com o efluente real, foi determinado o tempo de 2 horas de tratamento com ensaios em triplicata. Ao longo dos experimentos, alíquotas do efluente foram retiradas com o auxílio de uma seringa de 50 ml acoplada a uma mangueira de silicone (ambas previamente lavadas) em intervalos regulares de vinte minutos durante a primeira hora e posteriormente de 30 em 30 minutos, para análise.

Após cada coleta (alíquota de 40 ml), a amostra foi filtrada em filtro a vácuo com membrana filtrante em nitrato de celulose, branca, lisa, poro de 0,22 μm e diâmetro de 47 mm e, posteriormente, os parâmetros de temperatura, condutividade e pH foram medidos.

Ao término de cada experimento, o efluente foi submetido a filtração a vácuo utilizando também membrana filtrante em nitrato de celulose, branca, lisa, tamanho de poro de 0,22 μm e diâmetro de 47 mm para obtenção do sólido, que foi então seco em estufa a 60°C por 24 horas para posterior caracterização. Por fim, os eletrodos foram lavados em água corrente, secos e pesados novamente em balança analítica para análise de consumo de eletrodos durante o processo.

As análises químicas de cálcio, sódio, estrôncio e alumínio residual foram realizadas por espectroscopia de absorção atômica (AAS) em espectrofotômetro

GBC Avanta modelo HG 3000, a partir das alíquotas retiradas durante o tratamento por eletrocoagulação.

As análises de demanda química de oxigênio (DQO) foram realizadas segundo o método colorimétrico do refluxo fechado para faixa de baixa concentração, conforme descrito pelo *Standard Methods* (APHA, 2012). A absorvância foi analisada em espectrofotômetro HACH modelo DR2800, no comprimento de onda de 420 nm. A DQO foi determinada a partir das curvas analíticas construídas com soluções padrão de biftalato de potássio nas concentrações 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 mg/L (curva baixa) e 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 900 mg/L (curva alta). Para manter a confiabilidade dos dados gerados, a cada batelada de leitura utilizou-se uma amostra com água deionizada como sendo o “branco”.

4.3 ENSAIOS PRELIMINARES COM EFLUENTE SEMISSINTÉTICO EDR

Os ensaios preliminares com o efluente semissintético EDR tiveram como objetivo avaliar alguns fatores que afetam o processo de eletrocoagulação. Tal efluente foi preparado com base em caracterizações anteriores do concentrado salino da EDR, visando simular as características do mesmo, naquele momento não disponível na refinaria.

O atual sistema de tratamento da refinaria é composto pelas etapas de separação água-óleo, flotação, lagoa de polimento, biodisco, clarificação, eletrodialise reversa e cristalização evaporativa (planta piloto). Para o preparo do efluente semissintético, inicialmente um efluente real da saída do clarificador (alimentação da EDR) foi coletado na estação de tratamento de águas residuais da Refinaria Gabriel Passos (Regap) em Betim, estado de Minas Gerais, Brasil. Posteriormente, o efluente semissintético, cerca de 30 litros, foi preparado dissolvendo-se as seguintes quantidades de sais no efluente coletado: 0,73 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 17,5 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 9,18 g de Na_2SO_4 ; 47,70 g de NaCl . Foram utilizados reagentes químicos de grau analítico (produtos Aldrich) sem qualquer purificação adicional. O efluente semissintético foi analisado quimicamente antes dos experimentos.

Neste primeiro momento foi avaliado os efeitos do pH (5 e 7), temperatura (20°C, 30°C, 40°C) e tempo de operação (60 e 120 minutos), mantendo-se a

densidade de corrente constante em 8,30 mA/cm² e a distância entre os eletrodos fixada em 1 cm.

A escolha dos valores de pH foi baseada no diagrama de solubilidade do alumínio (Figura 5), buscando assim a melhor faixa de formação do hidróxido de alumínio – Al(OH)₃, uma vez que o pH aumenta durante o tratamento. Também, optou-se pela utilização de pH inicial a 7, valor próximo ao do pH natural do efluente. A seleção dos valores de temperatura foi baseada na variação de temperatura conforme o clima brasileiro, em uma faixa de 20 a 40°C. Já o tempo de operação, densidade de corrente e distância entre eletrodos foram utilizados baseando-se principalmente na literatura de Chagmai et al. (2019), Azerrad et al. (2018), Fiuza (2016) e Ferreira et al. (2011).

Para cada experimento inicial em batelada, a temperatura do efluente semissintético foi regulada e o pH ajustado com ácido clorídrico (0,1 mol/L). Foi realizado um ciclo de tratamento por EC de 60 minutos e depois outro ciclo de 120 minutos utilizando-se os mesmos parâmetros, conforme o planejamento experimental da tabela 4.

Tabela 4 – Planejamento de experimentos para o efluente semissintético EDR

Experimento	Temperatura (°C)	pH inicial*	Tempo (min)
1	20	5	60
2	20	7	60
3	30	5	60
4	30	7	60
5	40	5	60
6	40	7	60
7	20	5	120
8	20	7	120
9	30	5	120
10	30	7	120
11	40	5	120
12	40	7	120

* parâmetro livre durante os ensaios

4.5 ENSAIOS COM EFLUENTE REAL C-EDR

Os ensaios com o efluente real da eletrodialise reversa foram realizados no intuito de averiguar a validade dos ensaios com o efluente semissintético e também avaliar outros parâmetros operacionais que também afetam a

eletrocoagulação, tendo como base a melhor condição avaliada nos experimentos iniciais.

Da mesma forma, o efluente real foi coletado na estação de tratamento de efluentes da Regap, oriundo da corrente concentrada que sai do estágio de tratamento de eletrodialise reversa em direção à planta piloto de cristalização evaporativa. O efluente foi devidamente analisado para posterior comparação. Nesta etapa, foram avaliadas variações na densidade de corrente (5 e 10 mA/cm²) e a distância entre os eletrodos foi fixada em 0,5 cm. Os experimentos com o concentrado real C-EDR foram realizados em triplicata e os parâmetros utilizados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento de experimentos para o efluente real C-EDR

Experimento	Temperatura (°C)*	pH inicial*	Tempo (min)	Densidade de corrente (mA/cm ²)
1	20	7	120	5
2	20	7	120	10

* parâmetros livres durante os ensaios

4.5 CARACTERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO

Os sólidos obtidos no tempo final (após 120 minutos de tratamento) para a melhor condição encontrada nos testes de eletrocoagulação, foram submetidos a caracterização por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), espectrofotometria de infravermelho (EIV) e medidas a perda por calcinação (PPC) e densidade a fim de se obter informações a respeito de características físicas e químicas do resíduo. Além disso, foi realizado ainda um teste de estabilidade química com os sólidos obtidos, a fim de classificar os mesmos de acordo com a norma ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004), visando-se avaliar uma destinação final adequada.

As análises de DRX foram realizadas pelo método do pó no equipamento Shimadzu 7000 nas seguintes condições de operação: radiação Cu K α (35 KV/ 40 mA), coletados no intervalo 2 θ de 10° a 80°. A análise dos difratogramas e a interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões

do banco de dados JCPDS, visando a verificação das fases cristalinas presentes nos sólidos obtidos.

A análise de FRX foi realizada no equipamento Philips PW2400 para se obter dados qualitativos acerca da composição química elementar do sólido obtido, o que permitiu detectar simultaneamente diferentes elementos presentes na amostra.

Para a caracterização por espectrofotometria no infravermelho o material foi moído com a utilização de gral e pistilo de cerâmica para redução da granulometria até cerca de 0,45mm. Então, foi realizada a análise no equipamento Shimadzu IRAffinity-1 com detector DLAGTGS. As leituras foram feitas com resolução de 4 cm⁻¹, utilizando o acessório ATR com cristal de ZnSe. Os espectros foram registados no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹.

Foram realizadas as análises de densidade relativa e aparente do lodo, visando a identificação e controle de qualidade do resíduo. Para densidade relativa foi utilizado o método do picnômetro que consiste em um balão de vidro com fundo chato, fechado por uma rolha através da qual passa um canal capilar. O picnômetro foi pesado vazio e seco, depois com água, e finalmente pesado com água e o lodo sólido. Através da equação 6 foi determinada a densidade relativa.

$$d_R = \frac{(M_3)-(M_1)}{(M_2)-(M_1)} \quad (6)$$

Onde:

d_R=densidade relativa dos sólidos;

M₁=massa do picnômetro vazio;

M₂=massa do picnômetro+amostra;

M₃=massa do picnômetro+amostra+água;

Para determinação da densidade aparente foi utilizado um recipiente de volume conhecido, um béquer, e o mesmo foi pesado com e sem a amostra do lodo. A diferença de massa representou a quantidade de amostra no volume determinado e a densidade foi determinada conforme equação 7.

$$d_A = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} \quad (7)$$

A determinação da perda por calcinação (PPC) foi realizada para determinar o teor de materiais orgânicos voláteis e da água de cristalização contidos nos constituintes do lodo sólido proveniente da EC. Para a realização da PPC, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cadinho de porcelana previamente calcinado;
- Forno-mufla para temperaturas de até 1200°C;
- Dessecador.

No processo de calcinação, primeiramente, o cadinho de porcelana foi mantido na mufla por 15 minutos a temperatura de aproximadamente $1000 \pm 50^\circ\text{C}$. Após esfriar foi tarado e 1 g da amostra do lodo sólido foi colocada no seu interior. A seguir, a amostra foi calcinada nessa mesma faixa de temperatura, durante 60 minutos. Posteriormente, o cadinho com a amostra foi resfriado em dessecador e a massa foi determinada. O resultado da perda de massa, em porcentagem, é determinada pela equação 8 com aproximação de 0,1 % (ABNT, 2003.)

$$PPC = \frac{M_5 - M_6}{M_4} \times 100 \quad (8)$$

em que:

- M_4 é a massa inicial da amostra, em gramas;
- M_5 é a massa do cadinho com a amostra antes da calcinação, em gramas;
- M_6 é a massa do cadinho com a amostra após a calcinação, em gramas.

Os testes de estabilidade química dos sólidos obtidos foram realizados através da obtenção do extrato solubilizado do resíduo sólido, seguindo a norma ABNT NBR 10006 (ABNT, 2004) para posterior classificação na norma NBR 10004. O procedimento foi adaptado para uma menor quantidade de sólido utilizado (2,0 gramas em cada amostra em vez de 250,0 gramas, e 50,0 mL de

água deionizada em vez de 1000 mL). Desta forma, uma alíquota de 2,0 g de cada amostra foi seca em estufa com circulação forçada de ar à temperatura de 42°C, em seguida foi adicionada água deionizada na quantidade de 50,0 mL, o pH foi ajustado em 7 utilizando soluções de KOH (1 mol/L) e HCl (1 mol/L). A mistura foi agitada por 5 minutos em baixa velocidade, em seguida os frascos foram cobertos com filme de PVC e deixados em repouso por sete dias em temperatura ambiente. Após este procedimento, cada amostra foi filtrada e os filtrados foram analisados por espectroscopia de absorção atômica. O procedimento foi realizado em duplicata para cada amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados apresentados nesse tópico estão relacionados às condições experimentais descritas na metodologia, como a caracterização das amostras do efluente utilizado, os parâmetros de controle de processo estabelecidas para a eletrocoagulação e as variáveis respostas de interesse.

5.1 ELETROCOAGULAÇÃO PARA O EFLUENTE SEMISSINTÉTICO EDR

Com relação à caracterização do efluente semissintético EDR, os parâmetros foram definidos com base no estudo de Becheleni et. al (2015) e estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Características do efluente semissintético EDR

Parâmetro	Valor
Temperatura (°C)	23,00 ± 1,00
pH	7,15 ± 0,20
Condutividade (mS/cm)	5,51 ± 0,28
DQO (mg/L)	76,60 ± 5,00
Na (mg/L)	948,94 ± 15,19
Ca (mg/L)	238,65 ± 9,15
Sr (mg/L)	19,60 ± 0,07
Al (mg/L)	00,00

Os experimentos desta etapa trataram de comparar os resultados obtidos nos ensaios de eletrocoagulação utilizando-se temperaturas controladas de 20°C, 30°C e 40°C, além do ajuste do pH inicial do efluente para valores de 5,0 e 7,0

em densidade de corrente $8,30 \text{ mA/cm}^2$ e a distância entre os eletrodos de 1 cm. Os gráficos contidos nas figuras 12 a 17, apresentam a cinética de eletrocoagulação para o sódio (Na), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) em função do pH e da temperatura.

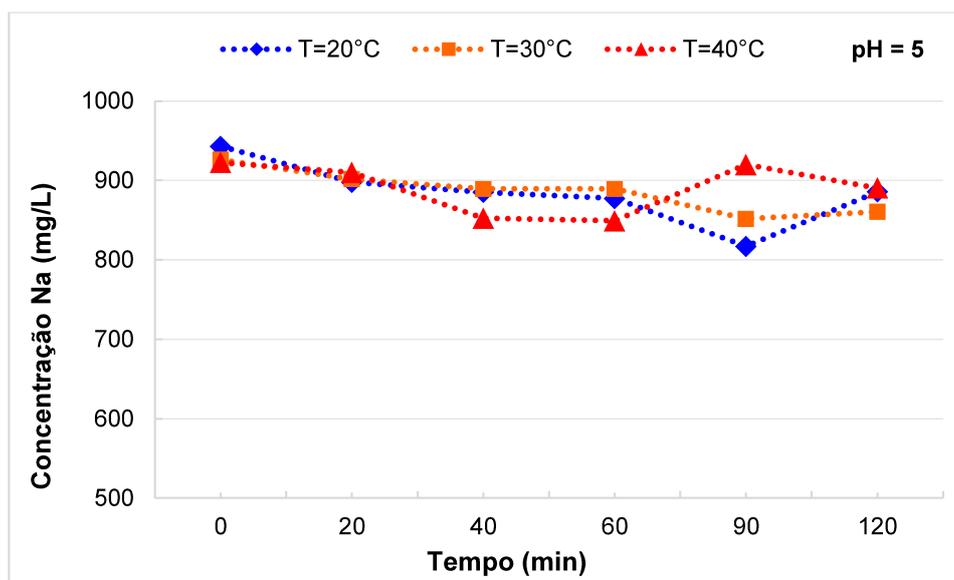


Figura 12 – Variação concentração de sódio (Na) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C , $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

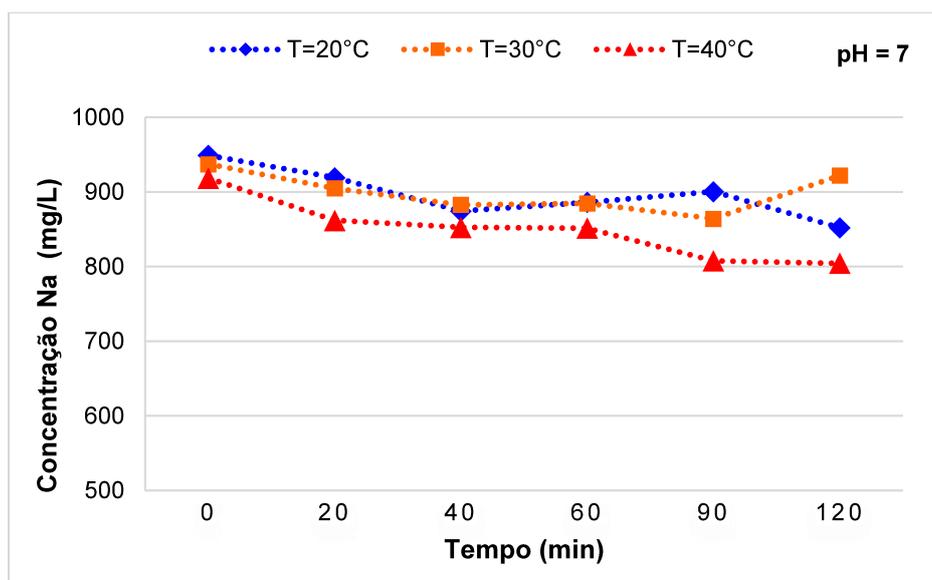


Figura 13 – Variação da concentração de sódio (Na) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C , $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

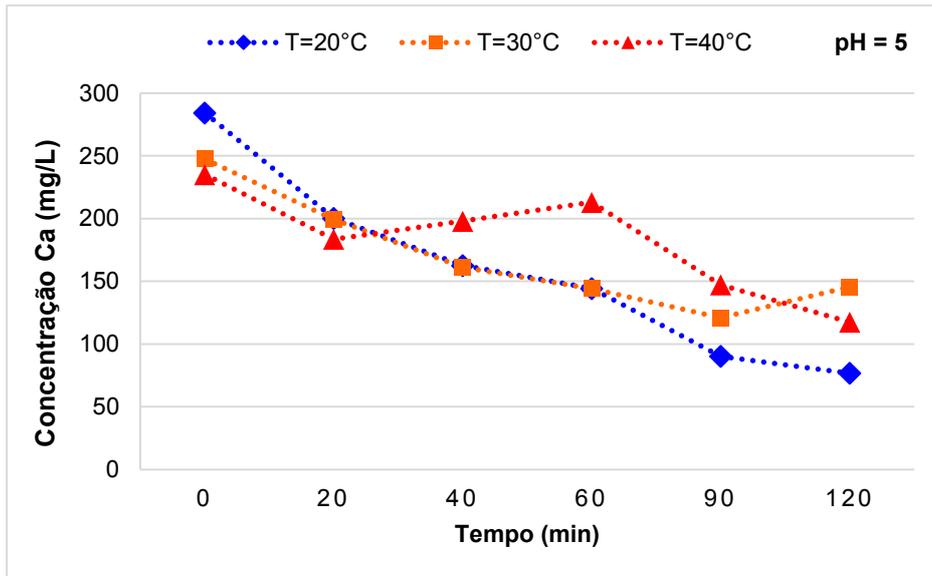


Figura 14 - Variação da concentração de cálcio (Ca) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

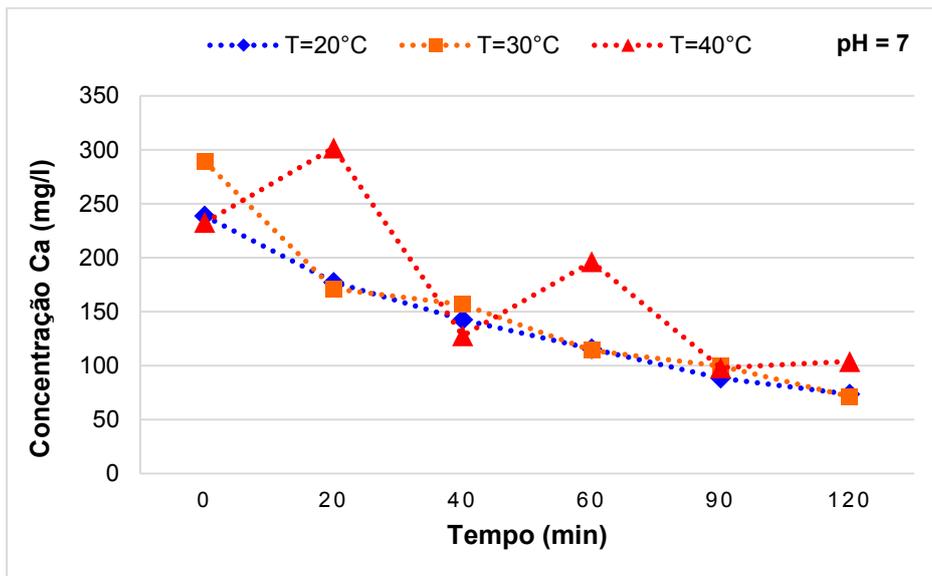


Figura 15 - Variação da concentração de cálcio (Ca) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

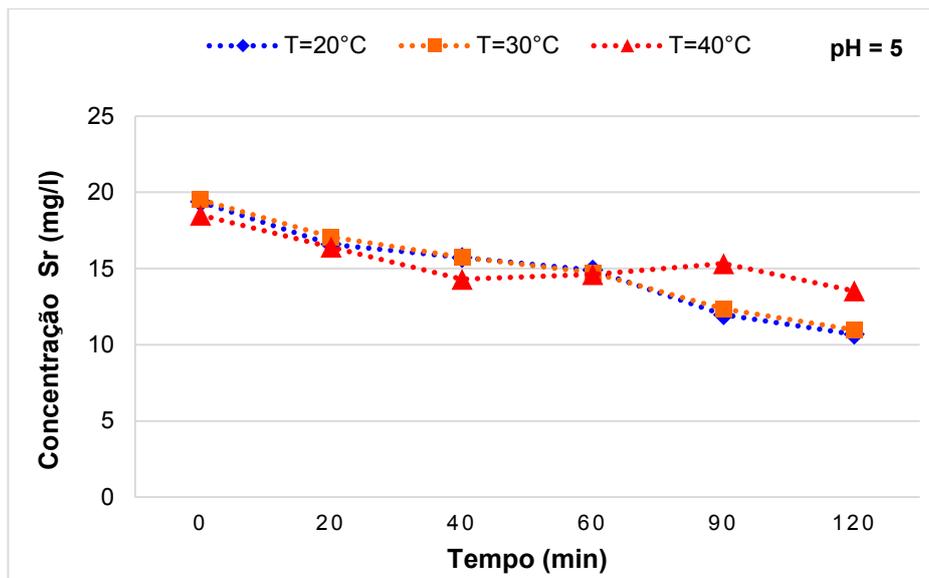


Figura 16 - Variação da concentração de estrôncio (Sr) durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

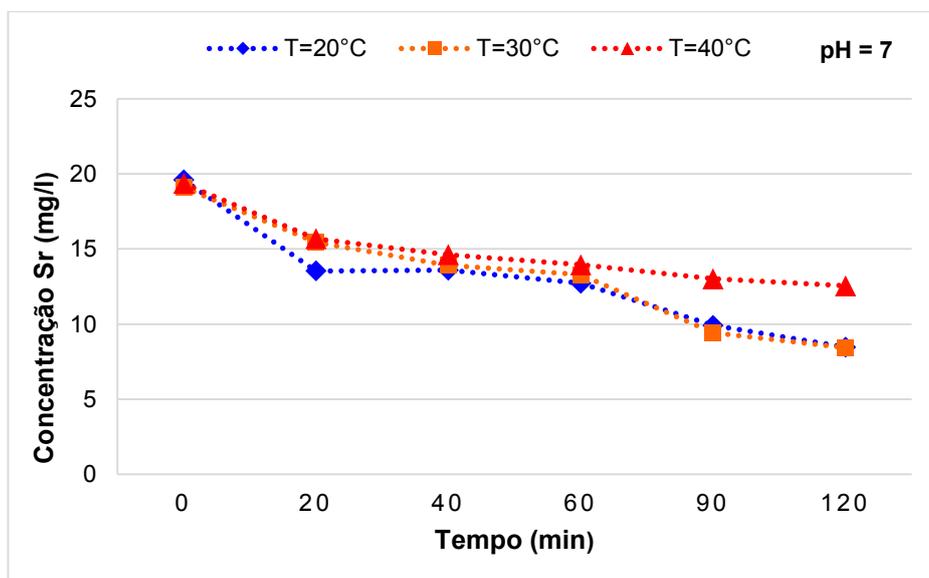


Figura 17 - Variação da concentração de estrôncio (Sr) durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

Os resultados das análises químicas por espectroscopia de absorção atômica revelaram que em todos os ensaios houve remoção de metais, porém alguns em maiores proporções que outros quando se compara as variáveis estudadas. Para o cálcio, as melhores taxas de remoção foram encontradas nos ensaios utilizando-se pH inicial igual a 7 e temperaturas controladas de 20 e 30°C que apresentaram, respectivamente, concentrações finais próximas de 73,60 mg/L (69% de remoção) e 71,40 mg/L (75% de remoção) em relação a concentração inicial. Analogamente, as remoções de estrôncio foram mais expressivas em pH inicial igual a 7 e temperatura controlada de 20 e 30°C, atingindo concentrações finais semelhantes de 8,46 mg/L (57% de remoção) e 8,43 mg/L (56% de remoção). Já para o sódio, como esperado, foram observados baixos níveis de remoção, chegando a concentrações finais de 804,41 mg/L (cerca de 12%) nos ensaios, apresentando redução máxima na condição pH inicial 7 com temperatura controlada de 40°C.

Estudos de eletrocoagulação realizados por Esmailirad et al. (2015) para o tratamento de águas de produção geradas na exploração de petróleo apresentaram resultados semelhantes para alguns dos parâmetros estudados neste trabalho, porém neste caso os autores utilizaram uma corrente muito superior, de 92,4 mA/cm² e pH próximo a 9. As remoções de cálcio e estrôncio chegaram a 90% e 61%, respectivamente. Já para o carbono orgânico total (TOC), a eficiência de remoção foi de 64%.

As figuras 18 e 19 apresentam a evolução na redução da DQO (demanda química de oxigênio) parâmetro que foi utilizado para mensurar a redução do conteúdo de compostos orgânicos, para as condições estudadas.

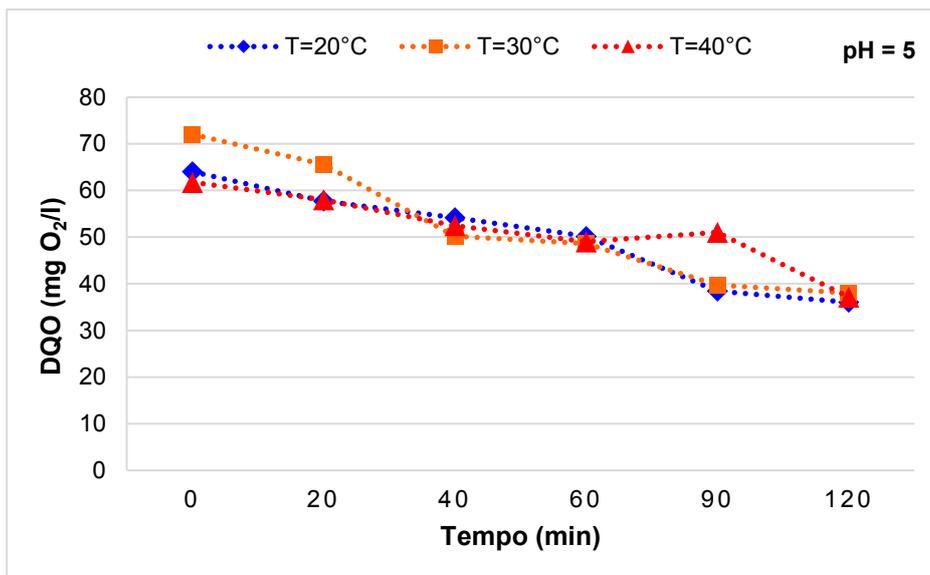


Figura 18 – Redução de DQO durante a EC utilizando-se pH inicial 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

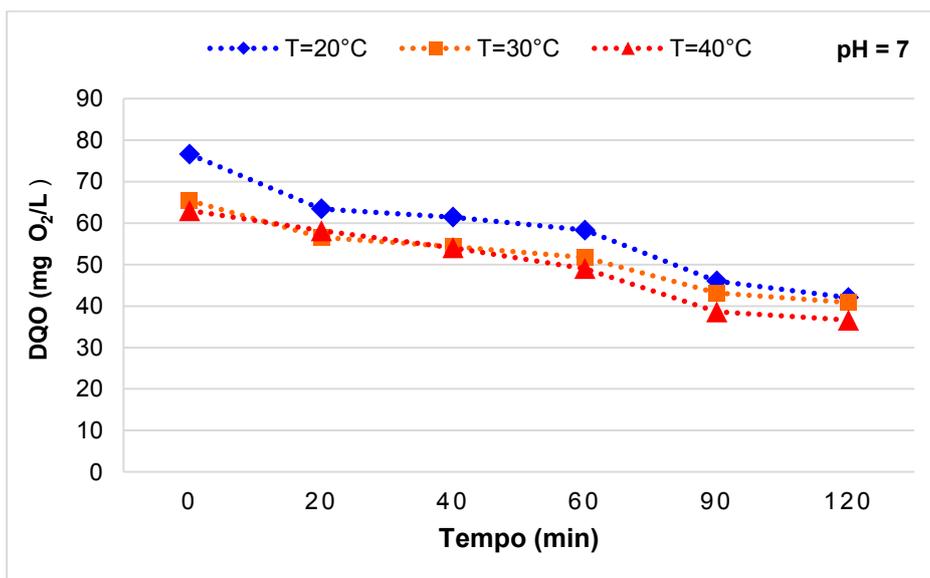


Figura 19 - Redução de DQO durante a EC utilizando-se pH inicial 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

A cinética de remoção de DQO pela eletrocoagulação apresentou um padrão semelhante durante os 120 minutos de tratamento para todas as condições estudadas, evidenciando também, apesar de pequena variação, que quanto maior é a concentração inicial de orgânicos maior é a porcentagem de remoção final. No geral as eficiências de remoção situaram-se em torno de 38 a 47%, apresentando DQO's finais abaixo de 36,03 mg/L. Os melhores resultados foram observados nos ensaios em condições de pH inicial 5 e temperatura de

30°C e pH inicial 7 e temperatura de 20°C que apresentaram remoções de 47% e 45%, respectivamente.

O mecanismo de remoção dos contaminantes deste efluente por eletrocoagulação pode ser baseado na utilização dos benefícios da floculação e coagulação para a remoção de óleo, graxa e metais da água. Os flocos de Al(OH)_3 amorfo produzidos durante o processo de EC apresentam grandes áreas superficiais que, por sua vez, têm alta afinidade para partículas coloidais (CHANGMAI et al., 2019). Além disso, o gás hidrogênio produzido durante o processo EC facilita na remoção dos poluentes da solução. Durante os testes foi observado a evolução do hidrogênio na cuba, ocasionando uma flotação dos flocos dos formados, mesmo que em pequena escala.

O gráfico apresentado na figura 20 sumariza os resultados globais observados, exibindo a eficiência de remoção total (%) de DQO e metais ao final do tratamento de 120 minutos nas condições estudadas.

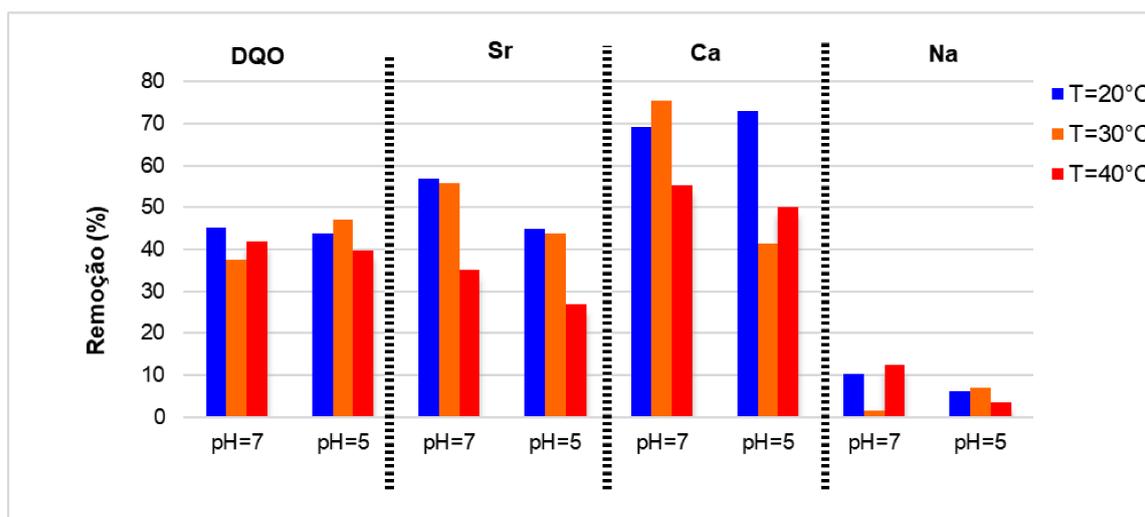


Figura 20 - Eficiência de remoção de DQO, Sr, Ca e Na após 120 minutos de tratamento por EC em pH 5 e pH 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C ($d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$, distância entre eletrodos de 1 cm)

No geral, percebeu-se que os parâmetros operacionais analisados nessa etapa tiveram influência na eficiência da eletrocoagulação.

O pH inicial da solução é considerado um dos fatores mais importantes que afetam consideravelmente o processo global da eletrocoagulação. Em geral observou-se que os ensaios utilizando pH inicial igual a 7 apresentou resultados ligeiramente melhores quando comparados com aqueles obtidos em pH inicial 5.

Chen et al. (2004) mostraram que o desempenho do tratamento depende da composição química do efluente e que geralmente a eficiência de remoção é melhor em pH neutro (próximo a 7) quando eletrodos de alumínio são utilizados. Segundo Gatsios et al. (2015), ao diminuir o pH espera-se que as concentrações de metais aumentem. Isso se deve ao fato de que, em pH's baixos, a formação de de hidroxocomplexos e de hidróxidos não é favorecida e, conseqüentemente isso leva a menores eficiências de EC, fato também relatado por Heidmann e Calmano (2010).

O prosseguimento dos ensaios de avaliação do efeito do pH mostrou, por exemplo, que a diminuição do pH de 7,0 para pH 5,0 reduziu a remoção de Sr de 57% para 45% ambos em temperatura de 20°C. A mesma limitação em função do pH também foi verificada para os outros metais, Ca e Na, com taxas de remoção variadas conforme a temperatura utilizada em casa experimento. Para os orgânicos, a mudança do pH para 5 não apresentou efeitos significativos nos valores de remoção, ficando todos os valores próximos aos encontrados utilizando-se pH inicial 7, em torno de 42%.

Analogamente, estudos de eletrocoagulação realizados por Espinoza- Quinones et al. (2009) com um efluente real da indústria galvânica mostrou que para os metais Zn e Ca, a mudança do pH inicial de 6,0 para 7,5 acarretou em maiores valores de remoção, da ordem de 15-20%. Já para os orgânicos, essa mudança não trouxe efeitos significativos na remoção, que se situou em torno de 50%.

Outro trabalho conduzido por El-Naas et al. (2013), utilizando efluentes de refinarias de petróleo, investigou o efeito da variação do pH inicial (4,2; 7,7; 9,4) na eficiência de remoção de orgânicos usando eletrodos de alumínio. O estudo apontou que a diminuição do pH para 4,2 não foi favorável na remoção de orgânicos (cerca de 25%), enquanto que para os outros dois pH's mais elevados a taxa de remoção foi semelhante e ficou em torno de 50%. Ainda de acordo com esses autores, a queda na redução da DQO em baixos valores de pH está em consonância com o comportamento anfotérico do hidróxido de alumínio $Al(OH)_3$ que se precipita em pH 6-7, sendo que sua solubilidade aumenta conforme a solução torna-se mais ácida. O aumento da precipitação do $Al(OH)_3$ favorece a quantidade de partículas coloidais que são removidas por arraste. .

Com base nos experimentos realizados e nos fatores apresentados, foi evidenciado que a diminuição do pH inicial não favoreceu o tratamento do efluente semissintético C-EDR por eletrocoagulação. Além disso, este efluente possui pH natural em torno de 7,10 portanto não se faz necessário correções no seu pH, o que viabiliza ainda mais um projeto em caso de instalação industrial devido à não necessidade de gastos com reagentes químicos no processo.

A temperatura também é um fator importante no processo de eletrocoagulação. Observou-se que nos ensaios à temperatura de 20°C e 30°C foram obtidas as melhores eficiências de remoção, muitas vezes semelhantes em alguns pontos, como por exemplo para o Sr, Ca e DQO, ambos pH 5,0 e 7,0. Apesar da baixa eficiência, a maior remoção de Na foi obtida a 40°C em pH 7,0 foi de 12%, próxima ao valor encontrado a 20°C (10%).

Em geral, a temperatura de 20°C (próxima a temperatura ambiente e do efluente real) se apresentou como a mais adequada para a eletrocoagulação. Já o uso de temperaturas mais altas, como a de 40°C, limitou a eficiência de remoção da maioria dos contaminantes.

A taxa das reações eletroquímicas, como a maior parte das taxas de reações químicas, aumenta quando a temperatura do meio aumenta. Contudo, segundo Chen (2004), quando a temperatura é muito alta na EC há uma contração dos grandes poros do gel de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que resulta na formação de flocos mais compactos, os quais são facilmente depositados na superfície das placas, gerando a passivação dos eletrodos.

El-Naas et al. (2013) observaram que o aumento da temperatura durante o processo de eletrocoagulação afetou negativamente a remoção de DQO, que atingiu 50% na temperatura de 42°C, caindo para 42% ao atingir a temperatura de 55°C. Tal fato pode ser atribuído ao aumento da solubilização dos hidróxidos de alumínio, principais responsáveis pela remoção das partículas coloidais contaminantes, o que conseqüentemente reduziu a eficiência do processo de eletrocoagulação.

Portanto, a temperatura da água e ou efluente interfere de forma significativa na etapa de coagulação, processo químico utilizado na maioria das tecnologias de tratamento, sendo mais eficiente à temperatura ambiente. Deste modo, nos países tropicais as variações de temperatura são menos

significativas, o que representa vantagens para fins de tratabilidade (VON SPERLING, 2014).

Como foram utilizados eletrodos de alumínio durante o presente estudo, certa quantidade de íons Al^{+3} é liberada para a solução, fato desejado para que o tratamento efetivo ocorra, assim como descrito na literatura. Porém, uma pequena parte desse alumínio, que não ficou aderido aos sólidos coagulados, ainda permanece no efluente tratado. Nas figuras 21 e 22 são apresentadas as concentrações de alumínio residuais presentes nos efluentes tratados por eletrocoagulação para o conjunto de experimentos realizados.

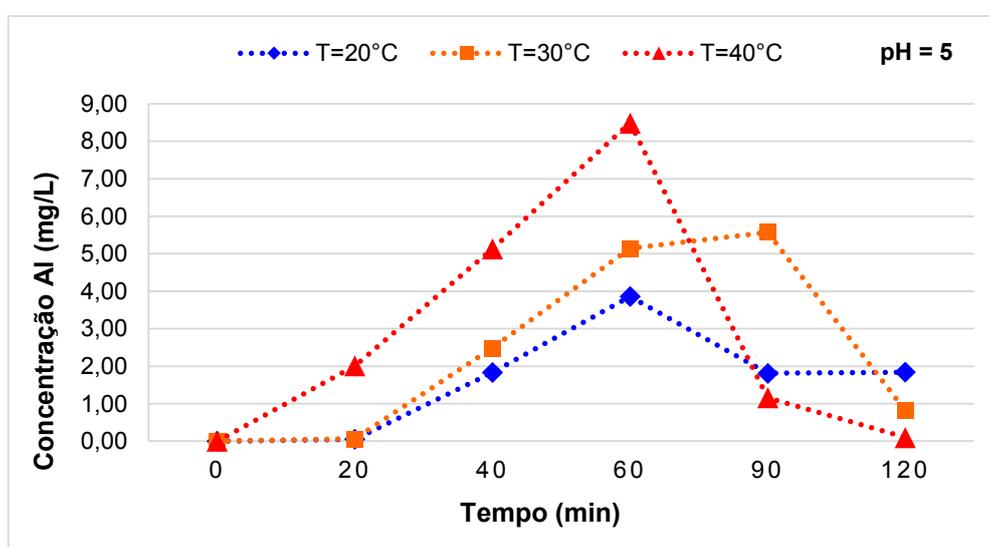


Figura 21 - Concentração residual de alumínio durante a EC utilizando pH 5 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

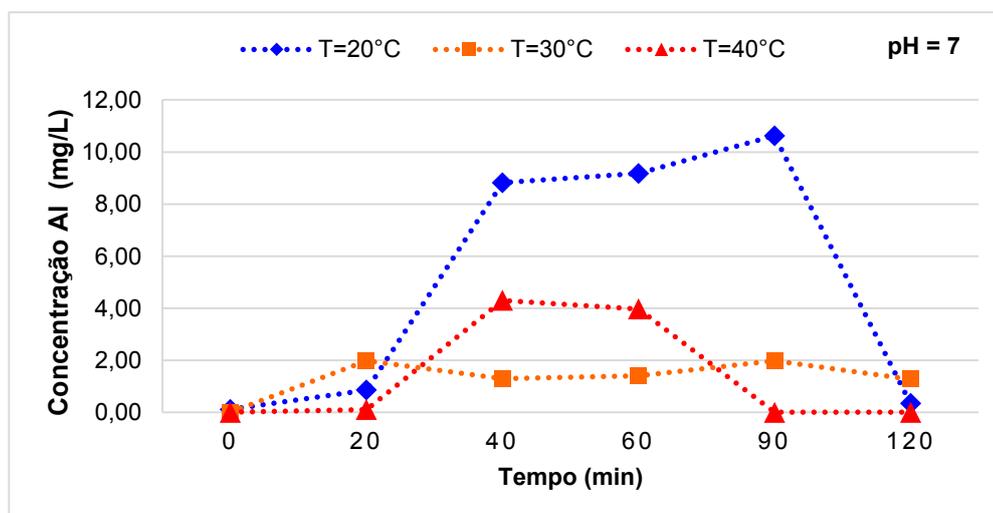


Figura 22 - Concentração residual de alumínio durante a EC utilizando pH 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C, $d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$

Tanto em pH 5 e 7 e para as três temperaturas, a concentração de alumínio no sistema aparentemente segue o mesmo padrão durante o tempo. Nos primeiros 60 minutos de tratamento, a concentração de alumínio tende a crescer, mostrando que há disponibilidade de alumínio para a formação dos hidroxocomplexos que atuarão na coagulação dos coloides, resultando em uma desestabilização das suspensões. Após os 60 minutos, a concentração de alumínio diminui, evidenciando sua atuação como coagulante, ao passo que as concentrações dos contaminantes também são reduzidas. Em todos os ensaios a concentração residual de alumínio ao final do tratamento foi menor do que 1,85 mg/L, com destaque para os ensaios utilizando-se pH 7 à temperatura de 20°C e 40°, e com pH 5 à temperatura de 40°C que obtiveram praticamente 0±0,30 mg/L, abaixo dos níveis estabelecidos pelo Resolução 430 CONAMA (<0,5 mg/L).

O quadro 2 relaciona os valores dos parâmetros medidos durante o conjunto de experimentos realizados nessa fase do trabalho.

Quadro 2 – Valores dos parâmetros iniciais e finais medidos nos ensaios de EC para o efluente semissintético EDR (Após 120 minutos de tratamento por EC em pH 5 e pH 7 para temperaturas de 20, 30 e 40°C ($d_i = 8,30 \text{ mA/cm}^2$, distância entre eletrodos de 1 cm)

Experimento	Temperatura (°C)	pH inicial	pH final	Condutividade inicial (mS/cm)	Condutividade final (mS/cm)
1	20	7	9,32	5,025	4,506
2	20	5	9,21	5,768	5,017
3	30	7	9,33	5,260	5,202
4	30	5	9,05	5,208	4,926
5	40	7	8,72	5,932	5,662
6	40	5	8,56	6,385	5,781

Observa-se pelos dados do Quadro 2 que o pH do sistema atingiu valores próximos a $9 \pm 0,40$ ao final dos experimentos, fato já esperado, uma vez que, com o aumento da produção de íons hidroxila resultantes da hidrólise da água, o pH tende a crescer durante o processo. A condutividade apresentou moderada diminuição provavelmente devido à progressiva remoção dos íons metálicos como sódio, cálcio e estrôncio.

5.2 ELETROCOAGULAÇÃO PARA EFLUENTE REAL C-EDR

As características do efluente real C-EDR e do efluente semissintético são apresentadas na tabela 7.

Tabela 7 – Características do efluente real C-EDR e comparação com o efluente semissintético EDR

Parâmetro	Valor	
	Efluente C-EDR	Semissintético EDR
Temperatura (°C)	23,00 ± 1,0	23,00 ± 1,00
pH	6,95 ± 0,10	7,15 ± 0,20
Condutividade (mS/cm)	5,67 ± 0,15	5,51 ± 0,28
DQO (mg/L)	76,60 ± 5,00	76,60 ± 5,00
Na (mg/L)	1.120 ± 10,00	948,94 ± 15,19
Ca (mg/L)	189,20 ± 2,50	238,65 ± 9,15
Sr (mg/L)	10,49 ± 0,20	19,60 ± 0,07
Al (mg/L)	00,00	00,00

Os experimentos com o efluente semissintético serviram como base para identificação das melhores condições a serem usadas nos testes subsequentes, assim estas foram indicadas como sendo a temperatura de 20 a 30°C e pH 7. Como essa condição está bastante próxima da condição natural do efluente real, os ensaios de eletrocoagulação realizados para o efluente real C-EDR tiveram como objetivo principal observar o comportamento de remoção de DQO e metais durante o tratamento por EC avaliando-se o efeito da densidade de corrente ($d_i = 5 \text{ mA/cm}^2$ e $d_i = 10 \text{ mA/cm}^2$) e fixando a distância entre eletrodos em 0,5 cm. As figuras 23 a 26 apresentam o efeito da densidade de corrente na eficiência de remoção de Na, Ca, Sr e DQO, além da evolução do pH durante o processo.

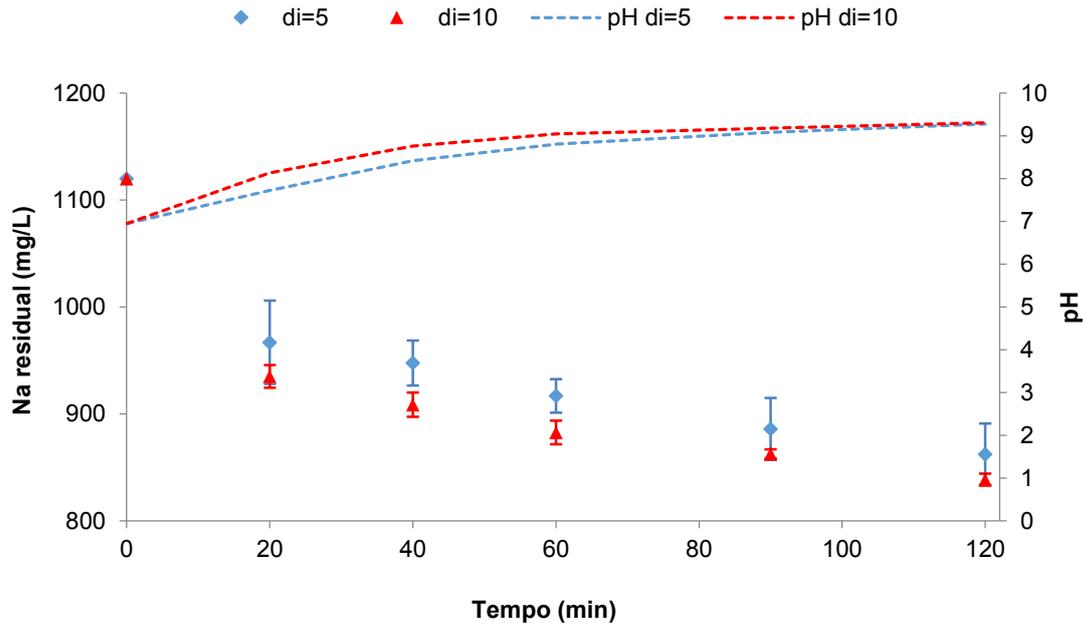


Figura 23 – Variação da concentração de Na e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

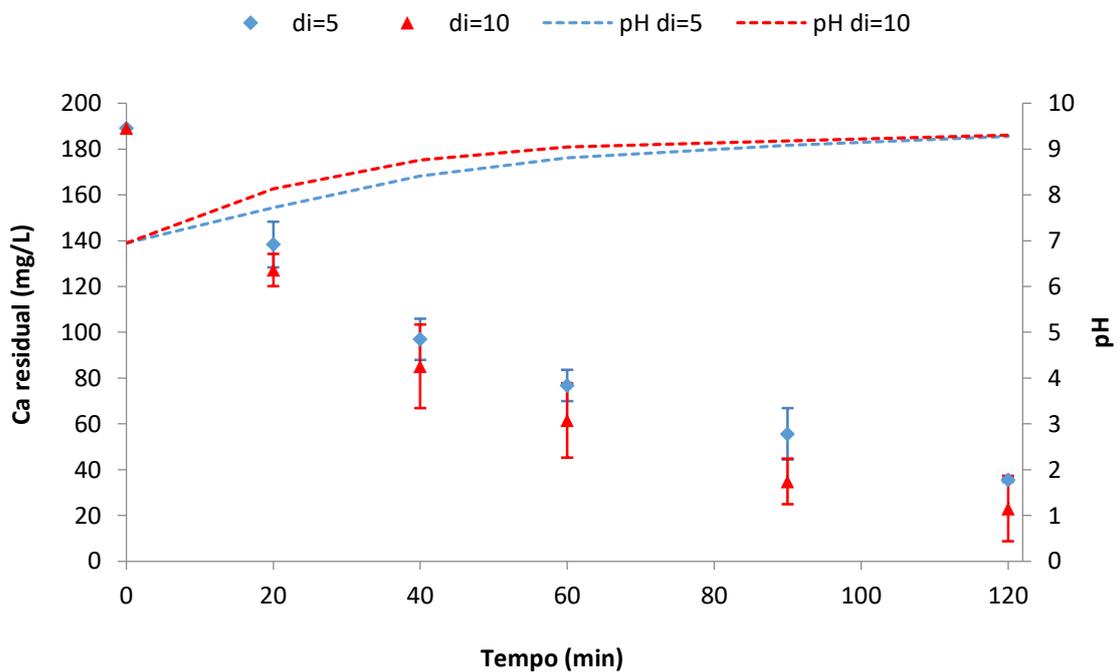


Figura 24 - Variação da concentração de Ca e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

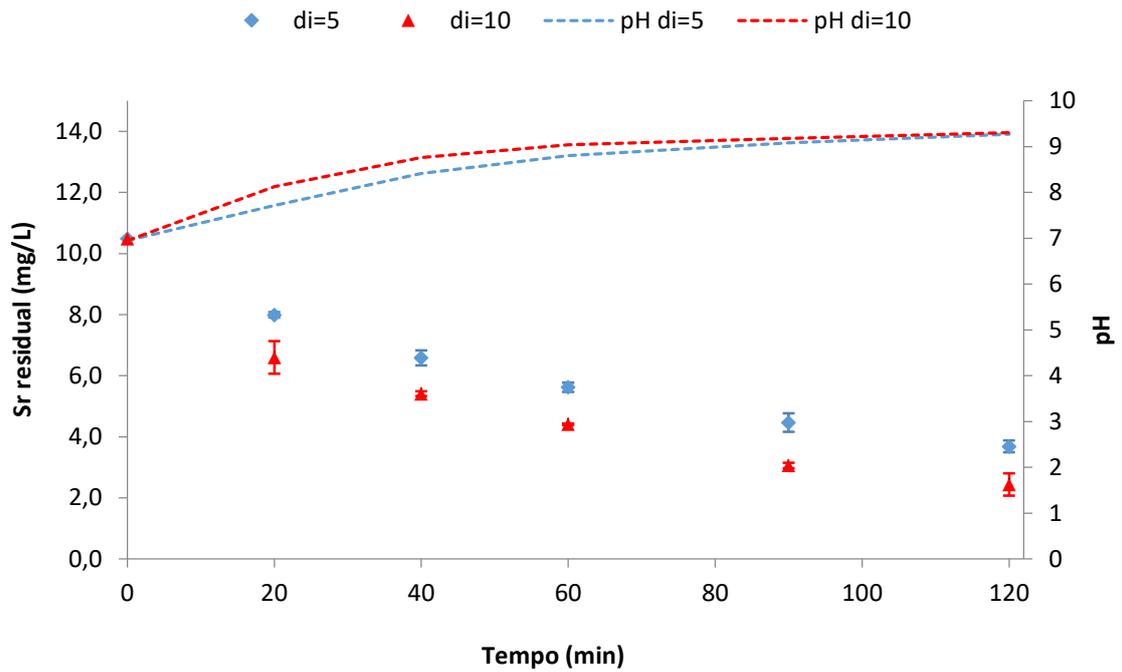


Figura 25 - Variação da concentração de Sr e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

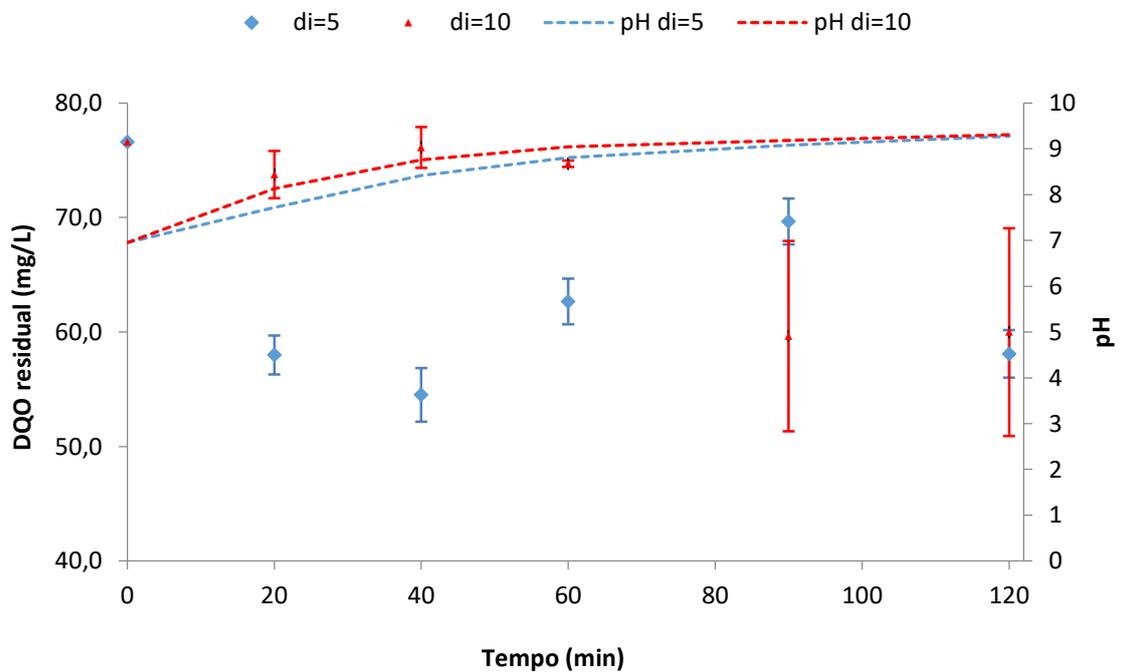


Figura 26 - Variação da DQO e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

A densidade de corrente é um dos parâmetros operacionais mais importantes que afetam o processo de eletrocoagulação. Foi observado nos experimentos que quando a densidade de corrente foi elevada de 5 mA/cm² a 10 mA/cm², a concentração residual de contaminantes no C-EDR tratado apresentou uma ligeira diminuição, tendo sido a porcentagem de remoção ligeiramente elevada de 23% para 26% para Na, 81% a 88% para Ca, 65% a 77% para Sr e 21% a 24% para DQO. Também foi observado um aumento do pH inicial de 7,0 para 9,0± 0,3 em todos os casos, resultante da formação de íons hidroxila pela hidrólise da água, elevando o pH.

Dessa forma, um relativo melhor desempenho aplicando-se uma densidade de corrente igual a 10 mA/cm² pode ser explicada pela maior quantidade de espécies coagulantes e formação de bolhas que são produzidas no sistema. Neste caso, densidades de corrente mais altas geram uma maior dissolução dos eletrodos, fornecendo mais íons metálicos para a formação de hidróxidos de alumínio que são as espécies responsáveis pela remoção de poluentes. Simultaneamente, ocorre uma maior formação de bolhas devido à evolução de hidrogênio no sistema, contribuindo para acelerar o transporte do coagulado (MAHA e SIVASHANMUGAM, 2013; BAYAR et al., 2011). Entretanto, a partir de um certo valor de densidade de corrente, a temperatura pode aumentar consideravelmente, ocasionando um aquecimento no sistema, levando a uma possível desintegração dos flocos formados, reduzindo a eficiência de remoção e também causando um aumento do consumo de energia (OZYONAR, 2018). Assim, a escolha da densidade de corrente adequada deve ser feita em conjunto com outros critérios operacionais, como pH, temperatura e tempo de operação.

Ao comparar os resultados do tratamento por eletrocoagulação, notou-se que os resultados foram mais expressivos utilizando-se uma menor densidade de corrente para o C-EDR real (5 mA/cm²) do que uma corrente intermediária para o efluente semissintético EDR (8,30 mA/cm²). Tal fato pode estar associado à diminuição da distância entre os eletrodos de uma bateria de experimentos para o outro (de 1,0 a 0,5 cm), mostrando que este é mais um parâmetro operacional que pode ser levado em consideração.

À medida que a distância entre os eletrodos aumenta, uma perda ôhmica ocorre em relação às sobretensões do ânodo e do cátodo e a resistência à

transferência de massa torna-se maior, portanto, tanto a cinética de transferência de carga quanto a oxidação do alumínio podem ser retardadas (GHOSH et al., 2008). No caso deste trabalho, quando a distância entre eletrodos foi alterada de 1,0 cm para a 0,5 cm houve uma maior facilidade na disponibilização de cátions Al^{3+} , levando a uma formação mais expressiva de coagulantes no sistema, aumentando a eficiência de remoção.

A figura 27 apresenta a concentração residual de alumínio após os ensaios de eletrocoagulação para as duas densidades de corrente estudadas.

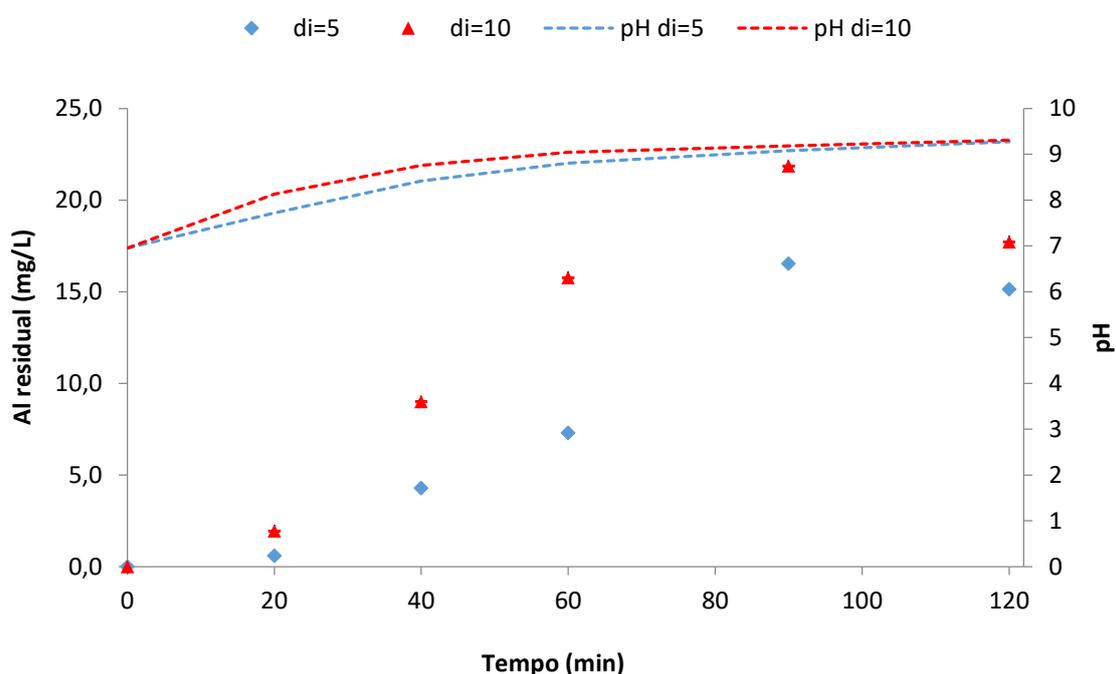


Figura 27 - Concentração residual de alumínio e evolução do pH durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

A concentração de alumínio ao longo do tratamento apresentou um padrão de crescimento semelhante em todos os experimentos. Porém, percebe-se que a utilização de uma densidade de corrente mais alta provoca a maior dissolução do eletrodo e, conseqüentemente uma maior concentração de alumínio em solução.

Como observado também nos testes com o efluente semissintético, nos primeiros 60-90 minutos de tratamento a concentração de alumínio cresceu, mostrando que íons Al^{3+} estão sendo produzidos na solução para formação dos

compostos complexos desejados. Após esse tempo, a concentração de alumínio tende a diminuir. Em todos os testes a concentração média residual de alumínio ao final do tratamento situou-se em torno de 15 mg/L, valores mais altos do que os encontrados nos ensaios com o efluente semissintético. Tal fato pode estar associado as condições do teste com o efluente real, uma vez que se utilizou densidade de corrente mais alta (maior eletro dissolução do eletrodo de alumínio) e corrente mais baixa com menor distância entre eletrodos (facilitando a transferência de carga e oxidação do alumínio).

O quadro 3 relaciona os valores dos parâmetros medidos durante o conjunto de experimentos realizados nessa fase do trabalho.

Quadro 3 – Valores dos parâmetros iniciais e finais medidos nos ensaios de EC para o efluente real C-EDR

Experimento	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	pH inicial	pH final	Condutividade inicial (mS/cm)	Condutividade final (mS/cm)
1	5	23	30,90	7	9,26	5,667	5,251
2	10	23	34,10	7	9,32	5,667	5,273

Observa-se pelos dados do quadro 3 que o pH dos ensaios atingiu valores próximos a $9 \pm 0,30$ ao final dos experimentos, dado que o aumento da produção de íons hidroxila resultantes da redução da água no catodo tende a elevar o pH durante a EC. A condutividade apresentou moderada diminuição nos testes provavelmente devido à progressiva remoção dos metais como sódio, cálcio e estrôncio.

A figura 28 mostra a variação de temperatura durante os ensaios de eletrocoagulação para o efluente real C-EDR, comparando a utilização de densidade de corrente 5 e 10 mA/cm².

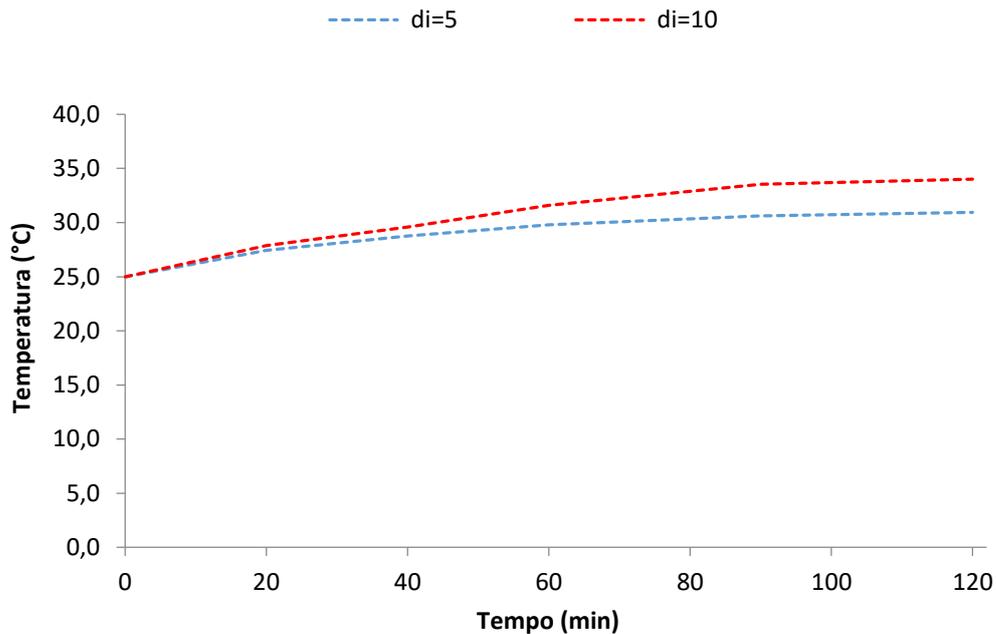


Figura 28 – Variação de temperatura durante 120 minutos de tratamento por eletrocoagulação para o C-EDR utilizando densidade de corrente 5 e 10 mA/cm² (Temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; Distância entre eletrodos 0,5 cm).

A temperatura também aumentou durante o processo de tratamento, com uma elevação maior (11°C) para uma maior densidade de corrente (10 mA/cm²) comparada a 8°C utilizando a metade da densidade de corrente, mostrando que parte da energia elétrica fornecida foi dissipada como energia calorífica para o sistema pelo efeito Joule (CRESPILHO; REZENDE, 2004). Assim, como previsto pela literatura, foi observado que a aplicação de uma densidade de corrente mais alta gera maior aquecimento do sistema. Em ambos os casos a variação da temperatura esteve próxima a faixa dita como ótima para o tratamento, que foi entre 20°C a 30°C (proveniente dos ensaios com efluente semissintético), mostrando a não necessidade de controle de temperatura, evitando gastos adicionais com energia.

5.3 CONSUMO DE ELETRODOS

A figura 29 mostra a condição das placas (eletrodos) após o teste de EC para o efluente real C-EDR. Pela figura 29 é possível perceber que houve um desgaste dos eletrodos de alumínio, evidenciando que o material foi dissolvido na forma de íons para a solução.

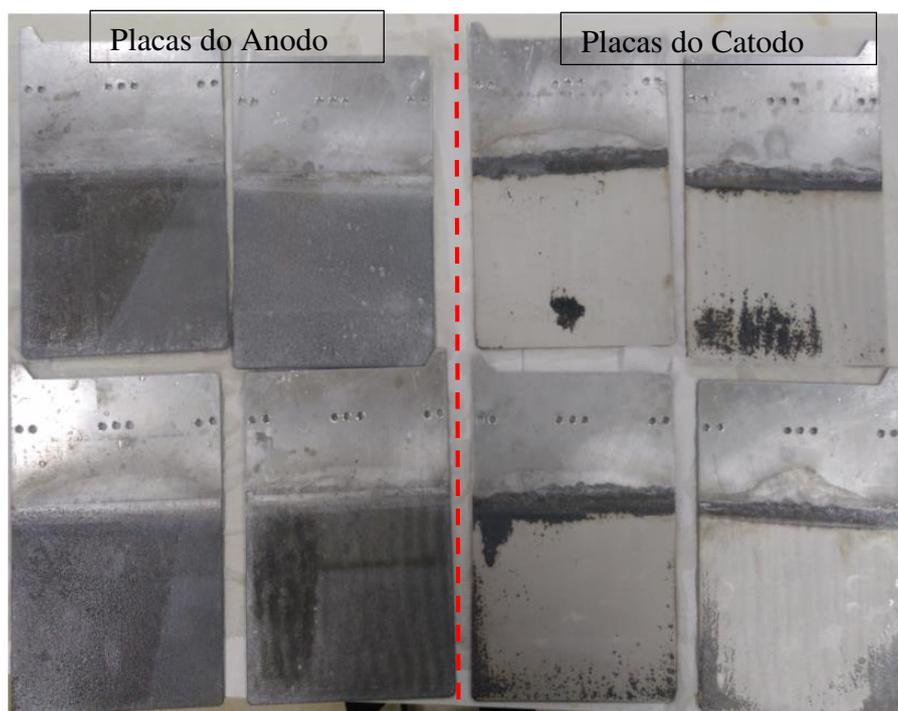


Figura 29 – Condição das placas após o teste de EC com o efluente real C-EDR (densidade de corrente 10 mA/cm²; temperatura inicial 23°C; pH inicial 7,0; distância entre eletrodos 0,5 cm).

O consumo de eletrodos é uma variável que também deve ser acompanhada no tratamento por eletrocoagulação, uma vez que representa custos de processo. Neste caso, foram calculados o consumo total de eletrodos real e o teórico (baseado na equação 3) para efeito de comparação. A tabela 8 apresenta o consumo de eletrodos para os experimentos realizados.

Tabela 8 - Consumo de eletrodos real e teórico

Tipo de efluente	Ensaio	Temperatura (°C)	pH inicial*	Tempo de operação (min)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Consumo teórico de eletrodos (g/L)	Consumo real de eletrodos (g/L)
Semissintético EDR	1	20	5	60	8,30	0,672	0,906
	2	20	7	60	8,30	0,672	0,850
	3	30	5	60	8,30	0,672	1,104
	4	30	7	60	8,30	0,672	1,044
	5	40	5	60	8,30	0,672	1,514
	6	40	7	60	8,30	0,672	1,861
	7	20	5	120	8,30	1,343	1,397
	8	20	7	120	8,30	1,343	2,062
	9	30	5	120	8,30	1,343	1,908
	10	30	7	120	8,30	1,343	1,931
	11	40	5	120	8,30	1,343	2,121
	12	40	7	120	8,30	1,343	2,536
C-EDR real	13	23*	7	120	5,00	0,806	1,134
	14	23*	7	120	10,00	1,679	2,639

*parâmetro livre durante os experimentos (variação de temperatura de 8 a 12°C)

Os resultados mostraram que o valor do consumo teórico de eletrodos não corresponde aos valores mensurados experimentalmente, apresentando uma diferença percentual em torno de 30% na maioria dos ensaios, podendo chegar a 90% quando utilizada a temperatura de 40°C. Tal situação já era esperada, posto que a equação baseada nas leis de Faraday sobre eletrólise não considera outras variáveis do processo como temperatura, pH, relação área-volume dos eletrodos, distância entre placas e agitação no tratamento, fatores que certamente afetam a dissolução das placas, justificando o maior desgaste devido à quantidade de coagulante produzido.

Para os ensaios com o efluente semissintético, como a densidade de corrente foi igual para todos, observou-se que o maior tempo de retenção está associado ao maior consumo de eletrodos, como sugere a equação. Quanto ao efeito da temperatura, percebeu-se que a elevação desta ocasiona um maior consumo dos eletrodos (real), na medida em que o aumento de temperatura acelera as reações químicas, gerando maior taxa de desgaste das placas (CHEN, 2004).

Observa-se um consumo de eletrodos mais alto no ensaio com o efluente real (experimento 14) onde utilizou-se o maior valor de densidade de corrente, resultado condizente ao esperado tanto no cálculo teórico (já que a equação de Faraday leva em conta a corrente elétrica aplicada) quanto no cálculo real, ao passo que maiores densidades de corrente geraram aumento na dissolução dos eletrodos (alumínio eletrodissolvido) para o sistema, levando a formação de uma maior quantidade de agente coagulante e bolhas de hidrogênio (GONZALES, 2008).

5.4 CUSTO OPERACIONAL ELÉTRICO

Para aplicação em grande escala é importante que os custos do tratamento sejam estimados em função do volume de efluente a ser tratado. O COE está expresso em função do valor do quilowatt-hora (kWh), que varia de acordo com cada concessionária de energia elétrica e também depende do tipo de consumidor (residencial, comercial ou industrial). Neste trabalho, o preço utilizado diz respeito a tarifa B3 (classe comercial /industrial) tabelada pela Companhia de Energética de Minas Gerais – Cemig, que possui valor de 0.1532 US\$/kWh (bandeira verde), vigente em agosto de 2019.

Através da equação 4 foi possível calcular o custo operacional elétrico por volume de efluente tratado, sendo que, em todos os experimentos foi utilizado o volume de 1 litro ($0,001 \text{ m}^3$). A tabela 9 apresenta o COE para os ensaios realizados segundo as condições experimentais.

Tabela 9 – Custo operacional elétrico (COE)

Tipo de efluente	Ensaio	Temperatura (°C)	pH inicial*	Tempo de operação (min)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Voltagem aplicada (V)	Custo operacional elétrico (US\$/m ³)
Semissintético EDR	1	20	5	60	8,30	2,90	0.89
	2	20	7	60	8,30	2,90	0.89
	3	30	5	60	8,30	2,90	0.89
	4	30	7	60	8,30	2,90	0.89
	5	40	5	60	8,30	2,90	0.89
	6	40	7	60	8,30	2,90	0.89
	7	20	5	120	8,30	2,90	1.78
	8	20	7	120	8,30	2,90	1.78
	9	30	5	120	8,30	2,90	1.78
	10	30	7	120	8,30	2,90	1.78
	11	40	5	120	8,30	2,90	1.78
	12	40	7	120	8,30	2,90	1.78
C-EDR real	13	23*	7	120	5,00	2,1	0.96
	14	23*	7	120	10,00	3,1	2.28

*parâmetro livre durante os experimentos (variação de temperatura de 8 a 12°C)

Como pode ser notado, durante o tratamento por eletrocoagulação o consumo de energia é proporcional à densidade de corrente aplicada no sistema, além disso, maiores tempos de operação resultaram em um aumento do COE. Dessa forma, torna-se importante relacionar o custo operacional com a eficiência do tratamento, visando obter subsídios para a tomada de decisão em projetos. Portanto, apesar de o ensaio 14 ter alcançado a melhor eficiência de remoção de contaminantes este apresentou o maior custo operacional elétrico, de 2.28 US\$/m³. Já no ensaio 13 que obteve uma eficiência de remoção em torno de 8 a 12% menor em relação ao ensaio 14, o valor do COE foi cerca de 2,4 vezes menor, mostrando um melhor custo-benefício para esse tratamento.

A maior parte do custo de tratamento de efluentes por eletrocoagulação se deve a energia elétrica empregada, uma vez que o gasto com material de eletrodos é muito pequeno. Segundo Silva et al. (2017), o preço do eletrodo de alumínio é de aproximadamente 5.73 US\$/kg. Neste trabalho, o consumo real de eletrodos por litro de efluente tratado foi de no máximo 2,65 g/L, acarretando em

um custo da ordem de 0,015 US\$/L o que representa menos de 1% do custo operacional total.

5.5 VOLUME DE FORMAÇÃO DE LODO

O volume de lodo produzido durante o tratamento com EC é um fator significativo para a sua aplicação industrial, uma vez que a problemática da geração de resíduos sólidos e posterior descarte requer uma gestão adequada pelas empresas. O lodo pode consistir em quantidades consideráveis e tipos de compostos orgânicos que podem ser carcinogênicos e também conter metais que se originaram do uso dos eletrodos (NANDI et al., 2017). Portanto, foi realizada uma avaliação sobre a quantidade de resíduos sólidos produzidos durante a EC, sendo que o volume de lodo produzido para todos os experimentos é apresentado na tabela 10.

Tabela 10 – Produção de lodo sólido de acordo com cada experimento

Tipo de efluente	Ensaio	Temperatura (°C)	pH inicial*	Tempo de operação (min)	Densidade de corrente (mA/cm ²)	Lodo produzido (g/L efluente tratado)
Semissintético EDR	1	20	5	60	8,3	2,048
	2	20	7	60	8,3	2,179
	3	30	5	60	8,3	1,295
	4	30	7	60	8,3	2,595
	5	40	5	60	8,3	3,148
	6	40	7	60	8,3	3,893
	7	20	5	120	8,3	4,954
	8	20	7	120	8,3	4,604
	9	30	5	120	8,3	4,805
	10	30	7	120	8,3	4,864
	11	40	5	120	8,3	5,811
	12	40	7	120	8,3	6,502
C-EDR real	13	23*	7	120	5	3,105
	14	23*	7	120	10	5,653

*parâmetro livre durante os experimentos (variação de temperatura de 8 a 12°C)

Verificou-se que tanto nos experimentos com o efluente semissintético quanto com efluente C-EDR real, o aumento no tempo de operação, densidade de corrente e temperatura tiveram impacto significativo na produção de lodo, isso devido à maior dissolução do eletrodo e, conseqüentemente maior liberação de alumínio (coagulante) na solução para remoção dos contaminantes. Da tabela 7, por exemplo, pode-se verificar que quando a temperatura passou de 20 para 40°C e o tempo de retenção aumentou de 60 para 120 minutos, o total de lodo gerado variou em 150%, de 2,60 g/L para 6,50 g/L, ambos em pH 7. Já para os valores de densidade de corrente avaliados, quando esta foi elevada de 5mA/cm² para 10 mA/cm² a produção de lodo aumentou em cerca de 45%. Na maioria dos casos, a diminuição do pH levou a uma menor formação de lodo, esperado, pois grande parte do lodo é formado por hidróxidos metálicos. Entretanto, isso ocorreu em pequenas proporções, mostrando que nesta faixa de pH, entre 5 e 7, o efeito ocorreu em menor magnitude.

5.6 CARATERIZAÇÃO DO SÓLIDO OBTIDO

Neste caso, foram utilizadas amostras do lodo sólido referentes ao teste realizado com o efluente real nas condições: densidade de corrente igual a 5 mA/cm², distância entre eletrodos de 0,5 cm, pH inicial 7, temperatura inicial de 23°C (ambiente) e durante 120 minutos de tratamento. O lodo obtido após a eletrocoagulação apresentou um aspecto gelatinoso, como evidenciado na figura 28.



Figura 30 – Lodo gelatinoso logo após a eletrocoagulação.

Após seco em estufa por 24 horas à 60°C, o lodo gelatinoso se tornou um sólido como é apresentado na Figura 29. Foi observada a diminuição do volume do lodo devido à perda de água pela secagem.



Figura 31 – Lodo da EC do C-EDR a t+, d+....., tempo+. sólido após secagem na estufa por 24 horas.

Após secos, os sólidos obtidos dos ensaios otimizados foram submetidos a caracterização. Neste caso, foram utilizadas amostras do lodo sólido seco referentes ao teste realizado com o efluente real nas condições: densidade de corrente igual a 5 mA/cm², distância entre eletrodos de 0,5 cm, pH inicial 7, temperatura inicial de 23°C (ambiente) e durante 120 minutos de tratamento.

Pela análise qualitativa de fluorescência de raios X (FRX) foi possível observar e confirmar o alto teor de alumínio presente no resíduo, fato devido principalmente à dissolução do eletrodo que gerou íons Al⁺² *in situ* para a coagulação dos poluentes. Além disso, foram encontrados em menor intensidade os elementos Sódio, Enxofre, Cloro, Estrôncio, Cálcio e traços de Ferro, Manganês e Potássio. Estes últimos provavelmente são compostos de baixa concentração no efluente ou impurezas presentes e resquícios presentes no porta amostra do equipamento de análise.

A análise por DRX foi realizada com o objetivo de identificar as fases cristalinas formadas. A Figura 29 ilustra o difratograma de raios X do lodo

proveniente do tratamento do C-EDR por eletrocoagulação e as fases cristalinas identificadas.

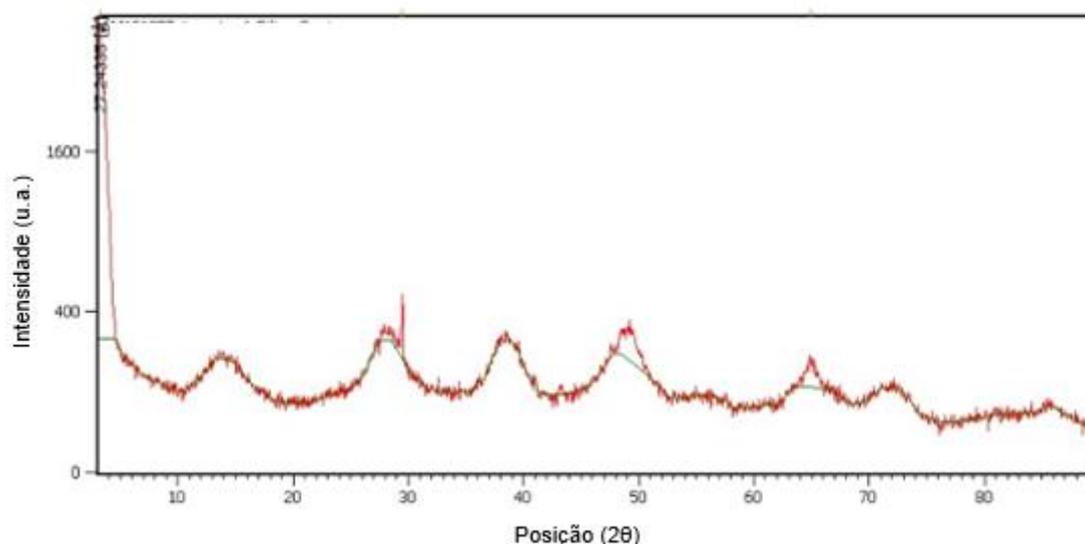


Figura 32 - Difratograma de Raios X do lodo obtido no tratamento do C-EDR por eletrocoagulação.

Conforme observado na figura 32, o difratograma de raios X mostra picos de difração muito largos e rasos, o primeiro de 10° a 18°, o segundo de 25° a 32°, o terceiro de 35° a 43° e depois picos relevantes em 49° e a 65°. Os reflexos de Bragg, com amplitudes muito baixas e baixas intensidades, indicam que a amostra analisada possui uma ordem de curto alcance, característica das fases amorfas (GUZMÁN et al., 2016). Esse mesmo comportamento foi detectado por Aoudj et al. (2015) que aplicou a EC no tratamento de efluente da indústria de semicondutores contendo fluoreto e Cr(IV) e também por Guzmán et al. (2016) que utilizou a EC para tratamento de águas subterrâneas contendo arsênio, fluoreto e cátions como Mg^{2+} e Ca^{2+} , ambos autores utilizaram eletrodos de alumínio.

Quando comparados com a literatura, como mostrado na figura 31, foi possível identificar no difratograma a presença de picos largos característicos da fase pseudo-boehmita, representada pela fórmula geral $AlOOH$ (WEFFERS; MISRA, 1987; WANG et al., 2009; DASMASCENO, 2009). A formação de pseudo-boehmita durante a reação de coagulação/precipitação deve ter ocorrido

devido à formação de hidróxido de alumínio, seguida da conversão deste hidróxido amorfo à pseudo-boehmita (WEFFERS; MISRA, 1987).

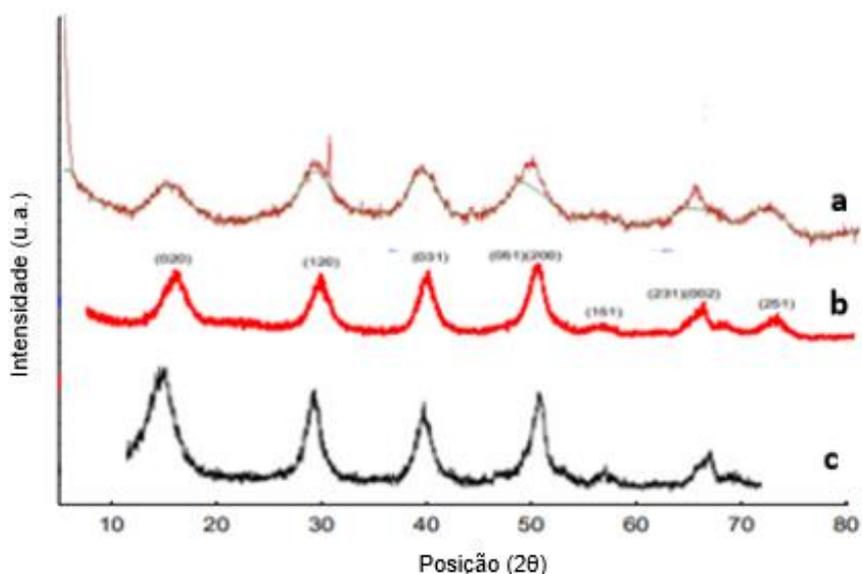


Figura 33 - Difratograma de raios X dos sólidos obtidos: a) sólido da eletrocoagulação do C-EDR; b) DASMASCENO (2009); c) WANG et al. (2009).

Conforme o esperado, através das análises de DRX foi possível evidenciar a formação de agentes coagulantes na forma de hidróxidos de alumínio no processo de EC em estudo.

O espectro do infravermelho obtido a partir das amostras do resíduo da eletrocoagulação estão ilustrados na Figura 34. O comprimento de onda da análise de EIV-FTIR variou entre 4000 e 450 cm^{-1} e permitiu analisar as ligações químicas dos elementos presentes no lodo sólido. Os valores encontrados para as análises foram obtidas a partir da literatura (WANG et al., 2009; PERTILE, 2014; AOUDJ et al., 2015; GUZMÁN et al., 2016) para comparação com os dados experimentais conforme tabela 11.

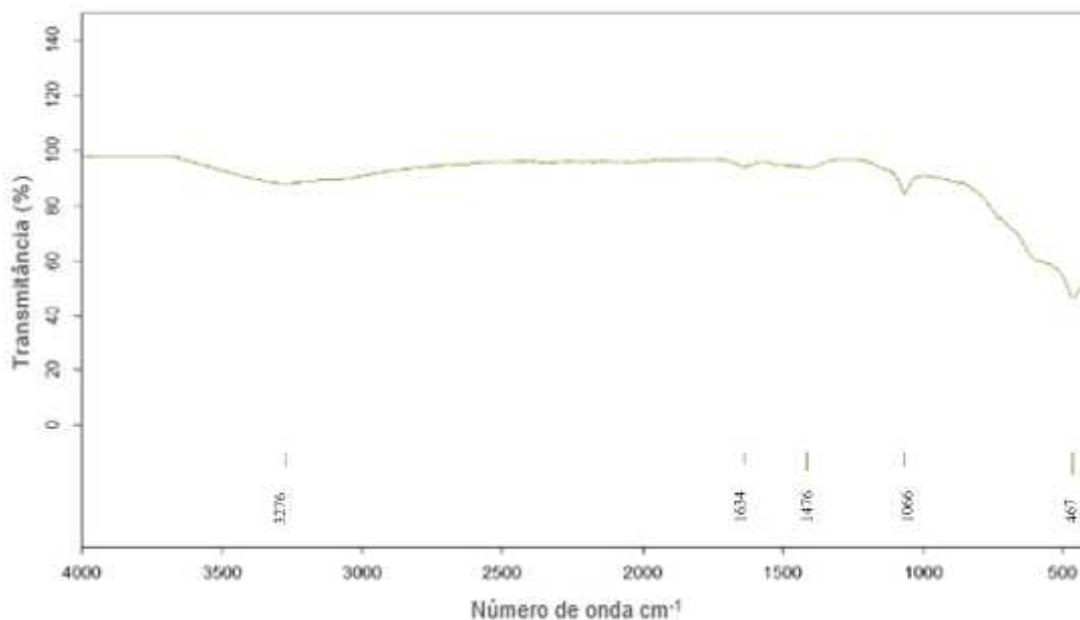


Figura 34 - Espectroscopia do infravermelho obtido do lodo sólido da eletrocoagulação do C- EDR.

Em ambos os espectros se observou bandas próximas a 467, 1066 e 1416, 1634, 1634 e 3275 cm^{-1} , atribuídas às vibrações de alongamento dos grupamentos relacionados abaixo.

Tabela 11 - Referências de grupamentos funcionais mapeados de acordo com as bandas de absorção do espectro do infravermelho.

Banda de absorção (cm^{-1})	Grupo relacionado
467	Bandas de absorção características de ligações Metal -O,
1066	Grupo da ligação do tipo Al-O-H.
1400-1650	Vibrações de alongamento e flexão do Al-O.
3100-3500	Vibrações de alongamento do grupo O-H (hidroxila)

Fonte: WANG et al. (2009); PERTILE, (2014); AOUDJ et al. (2015); GUZMÁN et al. (2016).

Tal fato corrobora com os resultados de DRX apresentados, indicando que a forma predominante dos compostos formados durante a EC foram os hidróxidos de alumínio, responsáveis pela coagulação dos contaminantes presente no efluente C-EDR.

Para determinação das densidade relativa do lodo obtido foi utilizado o método do picnômetro e a partir da equação 5 foram obtidos os seguintes dados:

$$d_R = \frac{(M_3) - (M_1)}{(M_2) - (M_1)}$$

M1: Massa do picnômetro vazio = 36,7466g;

M2: Massa do picnômetro com água = 132,8126g;

M3: Massa do picnômetro com amostra= 133,8466g;

Volume=100mL

Assim, a densidade relativa obtida foi de 1,0107. O lodo gerado pela EC apresentou densidade relativamente baixa em ambos os testes, o que é considerado como uma propriedade desfavorável para fins de descarte. Entretanto podem ser avaliadas alternativas de aproveitamento como por exemplo na construção civil, por incorporação ao clínquer, na produção de cimento.

A determinação da perda por calcinação forneceu a porcentagem de voláteis contido na amostra, o que representa uma variável importante dependendo da destinação que será dada ao lodo da eletrocoagulação. O resultado do teste de PPC da amostra realizados em duplicata estão expostos no Quadro 4

Quadro 4 - PPC do resíduo sólido da eletrocoagulação

Teste	Peso total (g) (cadinho + amostra)	Peso seco (g) (após calcinação)	Varição de massa (g)	PPC (%)
1	20,3070	20,0053	0,3117	31,05
2	21,5321	21,2346	0,2975	29,66

O valor médio de PCC encontrado para essa amostra foi de 30,36%, indicando que houve uma diminuição significativa da massa de material no processo, visto que em altas temperaturas ocorre a desidratação dos minerais hidratados e queima, decomposição e eliminação de materiais orgânicos bem como carbonatos presentes no sólido.

Segundo a Norma NBR 10004 (ABNT, 2004), a classificação de resíduos sólidos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem, de seus constituintes e características, e a comparação destes constituintes com

listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido

O sólido obtido nos ensaios de remoção de contaminantes pela eletrocoagulação contendo íons de cálcio, sódio, estrôncio e alumínio foram submetidos ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de acordo com a norma NBR 10006 (ABNT, 2004), visando classificar os resíduos segundo a norma NBR 10004 (ABNT, 2004) como classe II A – não inertes ou classe II B – inertes. Assim, os resíduos classe II A – não inertes podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água. Já os resíduos classe II B – inertes são aqueles que submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor (ABNT, 2004).

Para o sólido obtido da eletrocoagulação do efluente real C-EDR, a concentração máxima de alumínio no extrato solubilizado foi de 0,01mg/L, valor bem abaixo dos padrões exigidos (<0,2 mg/L), indicando que não há uma liberação de alumínio além do permitido pela norma. No que diz respeito ao cálcio e estrôncio os valores encontrados foram de 124,9 e 14,41 mg/L respectivamente. Contudo para esses metais não existe um padrão de limite máximo discriminado pela NBR 10004 (anexo G - Padrões para o ensaio de solubilização). Já para o sódio, o valor encontrado foi de 693,31 mg/L, estando acima do limite máximo permitido (<200 mg/L). Dessa forma, o sólido obtido pode ser classificado como um resíduo não-inerte classe II A em função destes elementos.

6. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou o método de eletrocoagulação para o tratamento de efluentes da etapa de eletrodialise reversa de uma refinaria de petróleo. Os parâmetros operacionais, como densidade de corrente, temperatura, pH, tempo de operação, custo operacional elétrico e produção de lodo foram analisados visando avaliar a aplicação do processo.

No geral, a elevação da densidade de corrente de 5 para 10 mA/cm² aumentou a eficiência de remoção em torno de 10%, atingindo valores de 26%, 88%, 77%, 24% para Na, Ca, Sr e DQO, respectivamente. No entanto, a utilização de densidade de corrente igual a 5 mA/cm² gerou um custo operacional elétrico 2,4 vezes menor, de 0.96 US\$/m³, representando um melhor custo-benefício no tratamento. Além disso, o consumo de eletrodos e a geração de lodo foi cerca de 2 vezes menor para essa condição, atingindo 1,134g e 3,305g, respectivamente. Portanto, a condição ideal para tratamento do efluente real C-EDR por eletrocoagulação foi considerada como sendo à temperatura ambiente (com variação de 23 a 34°C), utilizando densidade de corrente de 5 mA/cm², pH inicial 7, distância entre eletrodo de 0,5 cm e durante 120 minutos de operação. Além disso, a não necessidade de aquecimento do sistema e ajuste de pH se torna relevante para a redução de custos com energia e reagentes químicos.

O lodo sólido obtido foi caracterizado segundo a sua constituição química, apresentado em sua maioria compostos de alumínio, provenientes da utilização de eletrodos desse material e também outros elementos como cálcio, estrôncio e sódio advindos do efluente C-EDR. Para os testes de estabilidade química do sólido, mesmo com concentrações de alumínio, cálcio e estrôncio abaixo da concentração permitida obtida no extrato solubilizado, segundo a NBR 10004, o resíduo sólido foi classificado como não-inerte classe II A, devido à ressolubilização de sódio acima da concentração máxima permitida.

Os resultados obtidos demonstraram que a eletrocoagulação apresentou boa capacidade de remoção dos principais constituintes formadores de incrustações das águas residuais do C-ERD. Assim, o processo de EC tem potencial para ser utilizado como pré-tratamento do efluente C-EDR antes da cristalização evaporativa, melhorando a qualidade do processo relacionado à

necessidade de frequentes paradas na planta para limpeza e remoção de compostos formadores de incrustações, além de aumentar a pureza dos sólidos formados (cristais), auxiliando no progresso das próximas etapas do tratamento de efluentes da refinaria.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da realização deste trabalho experimental, é possível sugerir os seguintes trabalhos futuros:

- A utilização de um sistema contínuo para tratamento por eletrocoagulação que possa simular sua aplicação em sistemas industriais visando avaliar fatores como tempo de residência, vazão e retenção física de sólidos;
- Realizar o tratamento com outros tipos de eletrodos, ferro por exemplo;
- Aplicar a técnica para outros elementos de interesse no C-EDR, como por exemplo bário, cloreto, manganês e também sulfatos e carbonatos, uma vez que a eletrocoagulação se apresenta como uma técnica bastante versátil;
- Caracterizar o sólido obtido quanto a sua microestrutura, visando alguma potencial aplicação em pesquisas de adsorção, catálise e agregados.
- Utilizar a técnica para efluentes com maior carga orgânica, como água produzida, por exemplo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOUDJ, S.; KHELIFA A.; DROUCHE N.; BELKADA, R.; MIROUD, D.; Simultaneous removal of chromium(VI) and fluoride by electrocoagulation–electroflotation: Application of a hybrid Fe-Al anode. **Chemical Engineering Journal**, 267, 153–162, 2015.

ALVA-ARGÁEZ, A.; KOKOSSIS, A.C.; SMITH, R. The design of water-using systems in petroleum refining using a water-pinch decomposition. **Chemical Engineering Journal**, 128, p. 33-46, 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS– ANP. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: 2018. Rio de Janeiro: ANP, 2019.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22ed. Washington, United States of America, 2012.

ARROYO, M.G. **Tratamiento de Disoluciones que Contienen Cromo Hexavalente Mediante Electrocoagulación con Electrodo de Hierro**. 2011. 340f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Nuclear), Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004**: resíduos sólidos – classificação. Rio de Janeiro, 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6473**: Cal virgem e cal hidratada – Análise Química. Rio de Janeiro. 2003

BAYAR, S.; YILDIZ, Y.Ş.; YILMAZ, A.E.; IRDEMEZ, Ş. The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method. **Desalination**, 280, 103–107, 2011.

BECHELENI, E.M.A.; BORBA, R.P.; SECKLER, M.M.; ROCHA, S.D.F. Water recovery from saline streams produced by electro dialysis. **Environmental Technology Journal**. 36, No. 3, 386–394, 2015.

HARIZ, I. B.; HALLEB, A.; ADHOUM, N.; MONSER, L. Treatment of petroleum refinery sulfidic spent caustic wastes by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology** 107, 150-157, 2013.

BENSADOK, K.; BENAMMARA, S.; LAPICQUE, F.; NEZZAL, G. Electrocoagulation of cutting oil emulsions using aluminum plate electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 423-430, 2008.

BORSA, M. B. N. O. **Remoção de grafite de um efluente oleoso através da eletrocoagulação/eletroflotação**. 2014. 133f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, J.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. São Paulo: Pearson Education, 2008.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, 163, 158–164, 2009.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: J.E.Cavalcanti, 3 ed. 2016.

CHANGMAI, M.; PASAWAN, M.; PURKAIT, M. K. Treatment of oily wastewater from drilling site using electrocoagulation followed by microfiltration. **Separation and Purification Technology**, 210, 463-472, 2019.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, 38(1): 11-41, 2004.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA 430, de 13 de maio de 2011. **Condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasil**. Diário Oficial da União nº 92, 16/05/2011.

CRESPILLHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. **Eletroflotação: princípios e aplicações**, Rima: São Carlos, 2004.

CRESPILO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, vol.27, n.3, pp.387-392, 2004.

DANESHVAR, N.; KHATAEE, A. R.; GHADIM, A. R. A.; RASOULIFARD, M. H., Decolorization of c.i. acid yellow 23 solution by electrocoagulation process: investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). **Journal of Hazardous Materials**, 148, No. 3, 566, 2007.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.B.; VOLTAN, P.E.N. **Tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. ABES-SP, São Paulo, 2011.

DI BERNARDO, L. D.; DI BERNARDO, A.; CENTURIONE FILHO, P.L. **Ensaio de tratabilidade de água e dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos: Rima, 2002.

DROUICHE, N.; AUODJ, S.; HECINI, M.; GHAF FOUR, N.; LOUNICI, H.; MAMERI, N. Study on the treatment of photovoltaic wastewater using electrocoagulation: Fluoride removal with aluminium electrodes—Characteristics of products. **Journal of Hazardous Materials**, n. 169, p. 65-69, 2009.

ELICKER, C.; SANCHES FILHO, P. J.; CASTAGNO, K. R. L. Electroremediation of heavy metals in sewage sludge. Brazilian. **Journal of Chemical Engineering**, v.31, n.2, p.365-371, 2014.

EL-NAAS, M.H.; ALHAIJA, M.A.; AL-ZUHAIR, S.A. Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2, 56-62, 2014.

ESMAEILIRAD, N.; CARLSON, K.; OMUR, O. Influence of softening sequencing on electrocoagulation treatment of produced water. **Journal of Harzadous Materials**, 283, 721-729, 2015.

ESPINOZA-QUIÑONES, F. R.; FORNARI, M. M. T.; MÓDENES, A. N.; PALÁDIO, S. M.; SILVA JR, F. G.; SZYMANSKI, N.; KROUMOV, A. D.; TRIGUEROS, D. E. G. Pollutant removal from tannery effluent by Electrocoagulation. **Chemical Engineering Journal**, 151, p. 59-65, 2009.

FERRAZ, D. L. L. **Remoção de fenóis por adsorção de efluente de refinaria de petróleo. Campinas.** 110 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

FERREIRA, L. H. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** 82p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

FERREIRA, A. M., MARSHIELLO, M., THIVEL, P. Removal of copper, zinc and nickel present in natural water containing Ca^{2+} and HCO^- ions by electrocoagulation. **Separation and Purification Technology**. n.107 p.109-117, 2013.

FIUZA, L. P. **Desenvolvimento e avaliação de uma planta piloto para tratamento de efluentes aquosos contendo metais pesados utilizando o método da eletrocoagulação: análise do desempenho do processo e**

caracterização do resíduo gerado. 124p. Dissertação (Mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

GATSIOS, E.; HAHLADAKIS, J. N.; GIDARAKOS, E. Optimization of electrocoagulation (EC) process for the purification of a real industrial wastewater from toxic metals. **Journal of Environmental Management**, 54:117-127, 2015.

GARCIA, N.; MORENO, J.; CARTMELL, E.; RODRIGUEZ-RODA, I.; JUDD, S. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. **Environmental Technology**, 34: 3183-3189, 2013.

GAZZANEO, V.; SECKLER, M.M. **Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água.** Relatório da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GONTIJO, H. M. **Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo.** Dissertação (Mestrado). Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, UFMG, 2014.

GONZALES, L. G. V. **O Efeito de Diferentes Eletrodos Metálicos no Tratamento de Efluentes Oleosos.** 116p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GRAÇA, N. S.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E. Modeling the electrocoagulation process for the treatment of contaminated water. **Chemical Engineering Science**, 197, 379–385, 2019.

GUZMÁN, A.; NAVA, J.L.; COREÑO, O.; RODRÍGUEZ, I.; GUTIÉRREZ, S. Arsenic and fluoride removal from groundwater by electrocoagulation using a continuous filter-press reactor. **Chemosphere**, 144, 2113–2120, 2016.

HEIDMANN, I.; CALMANO, W. Removal of Ni, Cu and Cr from a galvanic wastewater in an electrocoagulation system with Fe- and Al-electrodes. **Separation and Purification Technology**, 71, 308-314, 2010.

HOLT, P. K.; BARTON, G. W.; MITCHELL, C. A. The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. **Chemosphere**, v. 59, p. 355-367, 2005.

KHATIBIKAMAL, V.; TORABIAN, A.; JANPOOR, F.; HOSHYARIPOUR, G. Fluoride removal from industrial wastewater using electrocoagulation and its adsorption kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 276-280, 2010.

KUMAR, P.R., CHAUDHARI, S., KHILAR, K.C., MAHAJAN, S. P. Removal of arsenic from water by electrocoagulation. **Chemosphere** 55, 1245-1252, 2005.

LEKHLIF, B.; OUDRHIRI, L.; ZIDANE, F.; DROGUI, P.; BLAIS, J. F. Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). **Journal of Materials and Environmental Science**, v.5, n.1, p.111- 120, 2013.

LEWIS A.E., NATHOO J., THOMSEN K., KRAMER H.J., WITKRAMP G.J., REDDY S.T., RANDALL D.G. Design of eutectic freeze crystallization process for multicomponent waste water stream. **Chemical Engineering Research and Design**; 88: 1290-1296, 2010.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics** (70th Ed.). Boca Raton (FL): CRC Press, 1990.

MAHA, L. P.; SIVASHANMUGAM, P. Treatment of oil tanning effluent by electrocoagulation: influence of ultrasound and hybrid electrode on DQO removal. **Separation and Purification Technology**, 116, 378–384, 2013.

MENESES, J. M.; VASCONCELOS, R. F.; FERNANDES, T. F.; ARAÚJO, G. T. Tratamento do efluente do biodiesel utilizando a eletrocoagulação/flotação: investigação dos parâmetros operacionais. **Química Nova**, v.35, n.2, p.235-240, 2012.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment and resource recovery**. 5ed. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2014.

MERMA, A. G. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo**. 2008. 128p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2008.

MESQUITA, P. L.; SOUZA, C. R.; SANTOS, N. T. G.; ROCHA, S. D. F. Fixed-bed study for bone char adsorptive removal of refractory organics from electro dialysis concentrate produced by petroleum refinery. **Environmental Technology**, 39, p.1544-1556, 2017.

MOLLAH, M. Y. A. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.

MORILLO J., USERO J., ROSADO D., EL BACUORI H., RIAZA A., BERNAOLA F.J. Comparative study of brine management Technologies for desalination plants. **Desalination**, 336: 32-49, 2014.

MURTHY, Z. V. P.; PARMAR, S. Removal of strontium by electrocoagulation using stainless steel and aluminum electrodes. **Desalination**, v. 282, p.63-67, 2011.

GARCIA N.; MORENO J.; CARTMELL E.; RODRIGUEZ-RODA I.; JUDD S. The application of microfiltration-reverse osmosis/nanofiltration to trace organics removal for municipal wastewater reuse. **Environmental Technology**, 34: 3183-3189, 2013.

GAZZANEO V.; SECKLER M.M. Caracterização e separação de hidrocarbonetos contidos em efluente aquoso de refinaria de petróleo visando reuso da água. **Relatório**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

GONTIJO, H.M. **Modelagem de cristalizador por evaporação para tratamento de efluentes líquidos de refinarias de petróleo**. Dissertação (Mestrado) em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas, UFMG. 2014.

OELKERS E.H.; HERING J.G.; ZHU C. Water: Is there a global crisis? **Elements**, 7, 157-162, 2011.

OZYONAR, F. Treatment of Oily Wastewater by Electrocoagulation Process and Optimization of the Experimental Conditions Using Taguchi Method. **Cumhuriyet Science Journal**, 39-4, 1127-1135, 2018.

PARANYCHIANAKIS, N. V. SALGOT, M.; SNYDER, S. A.; ANGELAKIS, A. N. Water Reuse in EU States: Necessity for Uniform Criteria to Mitigate Human and Environmental Risks. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 45:1409–1468, 2015.

RANDALL D.G., NATHOO J., LEWIS A.E. A case study for treating a reverse osmosis brine using Eutectic Freeze Crystallization-Approaching a zero waste process. **Desalination**, 266, 256-262, 2011.

RIBEIRO, J. P.; ALEXANDRE, J. E. C.; NETO, E. F. A.; PARENTE, T. C.; SILVA, G.R.; SILVA, J.C.; NASCIMENTO, R.F. Uso do processo de eletrocoagulação/flotação no tratamento de efluente de pós-tingimento de uma indústria de redes. In: **Anais Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Florianópolis: Editora da UFSC, p. 1-8, 2014.

SANTIAGO V. M. J. Pesquisas e Implantação de Tecnologias de Ponta no Tratamento e Reuso de Efluentes Hídricos de Refinarias. In: **VII Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental**. Porto Alegre-RS, 2010.

SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B.; ANDRADE, M. C.; FRANÇA, S. C. A. Água no Processamento Mineral. **Tratamento de Minérios**: Rio de Janeiro, 5ª ed, p. 797-827, 2010.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Fixed- Bed Study for Adsorptive Removal of Furfural by Activated Carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 332, p. 50-56, 2009.

SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo**. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

SILVA, J. N. **Esferas de Alumina funcionalizadas com nanopartículas de ouro e prata obtidos a partir do biopolímero quitosana**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

SILVA, H. A. N.; MARSHIELLO, M.; THIVEL, P.; PAIVA, P. R. P.; FERREIRA, A. M. Caracterização do resíduo obtido no processo de eletrocoagulação de metais pesados por DRX e FRX. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2012. Joinville: UFSC, p. 6915-6922, 2012.

SILVA, A. A. R.; CAMARA, C. A. P.; LOBO, I.; SCARMÍNIO, I. S.; ALVES, J. C. Otimização dos parâmetros operacionais de eletrocoagulação aplicada a recuperação de efluente de lavagem de veículos. **Revista Engenharia Sanitária Ambiental**. Vol. 22 n. 1, p. 179-186, 2017.

SONG, S.; HE, Z.; QIU, J.; XU, L.; CHEN, J. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of

the effect of operational parameters. **Separation and Purification technology**, 55(2): 238-245, 2007.

SOUZA, K. R. **Estudo da remoção de Ba²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺, Sr²⁺, Zn²⁺ por eletrocoagulação em água associada à produção de petróleo**. 145p. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SOUZA, B. M.; SOUZA, B. S.; GUIMARÃES, T. M.; RIBEIRO, T.F.S.; CERQUEIRA, A.C.; SANT'ANNA J.R.; DEZOTTI, M. Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse. **Environmental Science Pollution Research**, 23:22947–22956, 2016.

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. 132f. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PEREZ, L. S.; RODRIGUEZ, O. M.; REYNA, S. S.; ANCHEZ-SALAS, J. L.; LOZADA, J. D.; QUIROZ, M. A.; BANDALA, E. R. Oil refinery wastewater treatment using coupled electrocoagulation and fixed film biological processes. **Physics and Chemistry of the Earth**, Vol. 91, p. 53-60., 2016.

PERTILE, T. S. **Avaliação do processo de eletrocoagulação aplicado a efluentes cianídricos da indústria galvânica**. 103f. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologias). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, Rio Grande do Sul-RS, 2014.

TICIANELLI, E. A. e GONZÁLEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª Edição, EDUSP, 2005.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Editora Interciência: Rio de Janeiro, Petrobras, 2001.

VALERO, D.; ORTIZ, J.M.; GARCÍA, V.; EXPOSITO, E.; MONTIEL, V.; ALDAZ, A. Electrocoagulation of wastewater from almond industry. **Chemosphere** 84 (9), 1290 -1295, 2011.

VON SPERLING, M. **Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias**: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Vol 1, 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.

WEFERS, K.; MISRA, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum. **Alcoa Technical Paper nº 19**, Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA, 1987.

WIMMER, A. C. S. **Aplicação do processo eletrolítico no tratamento de efluentes de uma indústria petroquímica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

WWAP - United Nations World Water Assessment Programme. **The United Nations World Water Development Report 2016: Water and Jobs**. Paris, UNESCO, 2016.

ANEXO A – Difração de raios X

