

## **II-118 - ELETROFLOCULAÇÃO EM CORRENTE ALTERNADA COMBINADA COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS DE OSMOSE INVERSA PARA TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO “ONSHORE” PARA FINS DE IRRIGAÇÃO**

**Alexandre Andrade Cerqueira<sup>(2)</sup>**

Pós Doutorando em Meio Ambiente, Doutor em Ciências, Mestre e Especialista em Química Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Graduação em Química Industrial, Licenciatura e Bacharelado pela Fundação Técnico Educacional Souza Marques, no Rio de Janeiro.

**Paulo Sergio Alvez de Souza<sup>(3)</sup>**

Doutorando em Química, Mestre em Química Ambiental, graduação em Engenharia Química e Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

**Monica Regina da Costa Marques<sup>(4)</sup>**

Pós-Doutora pelo (IMA/UFRJ), Doutor em Ciências, Mestre em química, graduação em Licenciatura em Química e em Química com atribuições tecnológicas pela universidade Federal do Rio de Janeiro.

**Fábio Merçon<sup>(1)</sup>**

Doutor e Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Engenheiro Químico e graduado em Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

**Luanda Silva de Moraes<sup>(1)</sup>**

Doutora e Mestre em Ciência e Tecnologia de Polímeros pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Engenheira Química pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua São Francisco Xavier nº 524, Pavilhão Haroldo Lisboa da Cunha, 3º andar - Sala 310, Maracanã, Rio de Janeiro - RJ CEP 20550-900 – Brasil - Tel.: +55 (21) 2334-0138 - e-mail: fabiomercon@gmail.com.

### **RESUMO**

Uma das questões mais preocupantes das atividades de exploração de petróleo envolve a água gerada nessa atividade (água produzida). A produção de petróleo “onshore” no Brasil está concentrada, principalmente, nos estados da região nordeste do país (semi-árido brasileiro). A produção média dos campos terrestres tem variado entre 240 mil barris por dia de óleo e 18 milhões de m<sup>3</sup> de gás e é geralmente acompanhada pela produção de água. Uma parte do óleo presente na água de produção está na forma de emulsão devido às partículas sólidas finamente divididas oriundas da perfuração. Emulsões precisam de tratamento mais sofisticado para atender aos padrões de efluentes de hoje. A eletrofloculação tem sido largamente estudada na água e no tratamento de águas residuais para remoção de contaminantes. A salinidade da água de produção é outro aspecto fundamental a ser considerado no uso da água de irrigação.. Existem diversas tecnologias que podem auxiliar no tratamento de águas residuárias salinas e salobras, no entanto, uma das mais aplicadas é a Osmose Inversa. É uma tecnologia de custo flexível com o mínimo de restrições operacionais e que pode ser utilizada como um tratamento posterior ao tratamento eletrolítico, com o intuito de remover a salinidade residual. O presente trabalho estudou um sistema de tratamento combinado, em batelada, de tratamento de águas de produção simuladas em laboratório. O sistema de tratamento primeiramente avaliou o uso da técnica da eletrofloculação, responsável pela desestabilização das emulsões óleo/água. A segunda etapa avaliou o uso de processos de separação com membranas de osmose inversa visando à remoção da salinidade do efluente na etapa anterior. O sistema de eletrofloculação em corrente alternada foi avaliado em relação ao uso de eletrodos de ferro com intensidades de corrente de 1, 2, 3, 4 e 5 A em tempos de reações de 2, 4, 6, 8 e 10 minutos. Foram alcançadas remoções máximas de 97 % da DQO, 99,4 % de remoção da cor e 99,9% de remoção da turbidez. Na segunda etapa do estudo, a osmose inversa foi avaliada em relação à variação da pressão de trabalho nos valores de 20, 25 e 30 bar. O sistema removeu na melhor condição (20 bar) 93,1% de condutividade, 93,6% de salinidade e 93,3% de STD.

**PALAVRAS-CHAVE:** Eletrofloculação, Osmose Inversa, Água de Produção “Onshore”, Reuso de Água, Irrigação.

## INTRODUÇÃO

Um dos pontos cruciais na indústria de petróleo é a água de produção gerada no processo extrativo, em média de 3 a 4 m<sup>3</sup> para cada m<sup>3</sup> de petróleo extraído e que aumenta gradativamente seu volume a medida que os poços vão envelhecendo. Esse volume pode chegar a 7 m<sup>3</sup> por m<sup>3</sup> de petróleo. A água de produção corresponde a 98% de todos os efluentes gerados, sua composição apresenta óleo, elementos tóxicos e sais (THOMAS, 2004).

Devido ao volume e a complexidade da água de produção de petróleo o seu tratamento é um grande problema para as indústrias petrolíferas (MACEDO, 2009).

O óleo cru apresenta tendência a se emulsificar e algumas emulsões são mais difíceis de serem separadas do que outras; usualmente a indústria petrolífera apresenta grandes volumes de efluentes com concentrações de óleo, formando emulsões estáveis de óleo/água. A separação de emulsões e partículas coloidais da água é a maior preocupação da indústria petrolífera (GOMES, 2009).

Além disso, o despejo desses rejeitos leva a um aumento na DQO, desequilíbrios dos ecossistemas, aceleração de processos de eutrofização e riscos à saúde humana. As normas regulamentadoras vêm cada vez mais se tornando restritivas e o tratamento desses rejeitos antes do descarte é cada vez mais necessário (DROGUI et al, 2008).

No presente trabalho realizou-se um estudo visando o tratamento da água de produção de petróleo utilizando os processos de eletrofloculação (EF) em corrente alternada de frequência variável e processo de separação por membranas de osmose inversa (OI). A EF é uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental. Esta alternativa possibilita ampliar a capacidade e eficiência de tratamento dos sistemas físico-químicos tradicionais, pois utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação (SILVA e MAINIER, 2011).

O processo da EF em um reator com eletrodos de ferro proporciona um ambiente físico-químico que permite a desestabilização do poluente pela oxidação eletrolítica do metal, que forma um agente coagulante no meio. O coagulante adsorve no poluente, coagula e precipita subsequentemente, sendo auxiliado na tarefa de flotação pelos gases gerados na eletrólise (gás hidrogênio e oxigênio) (BORBA et al., 2010).

A utilização do processo de EF em corrente alternada (CA) pode tornar possível o lançamento em corpos receptores ou a reinjeção nos poços do efluente tratado e/ou o reuso na irrigação de lavouras reduzindo a carga orgânica, pela retirada das partículas oleosas e sólidas em suspensão.

Já o processo por separação por membrana (OI) foi escolhido como um tratamento posterior à EF, com o intuito de remover contaminantes residuais remanescentes do processo eletrolítico. A justificativa de escolha desse processo decorre da versatilidade do processo, da simplicidade de operação e escalonamento (opera com sistemas em módulo) e por não requerer a utilização de substâncias químicas que possam provocar passivos ambientais (HABERT, 2003 e SILVA, 2010).

Neste trabalho, que utiliza emulsões de petróleo em água como efluente bruto de baixa salinidade, realizou-se a EF como tratamento primário para evitar uma elevada perda do fluxo de permeado em função do *fouling* de óleo na membrana.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Caracterização da água de produção (Onshore)

Foi desenvolvida uma metodologia, que permite o preparo, com boa reprodutibilidade, de uma emulsão óleo/água contendo 1g de óleo cru, densidade 0,89 g/dm<sup>3</sup> e grau API 28. O óleo foi previamente acidificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a pH ≤ 2 e preservado em refrigeração a T ≤ 4°C.

A água produzida sintética foi preparada em um bécker de 2 dm<sup>3</sup> contendo 1 g do óleo cru e 0,10 g/dm<sup>3</sup> dos emulsificantes SP 60® e TW 60® (proporção 1:1 – procedência Oxiten); foram adicionados 0,90 dm<sup>3</sup> de água

destilada salinizada com 3 g de sal marinho. A água produzida foi, então, obtida após agitação mecânica vigorosa (10000 rpm por 20 minutos) em um homogeneizador marca Wigen-Hauser, modelo D-500.

### **Aparelhagem experimental**

Na montagem experimental o reator de eletrofloculação consiste em um Becker de vidro de capacidade de 1,5 dm<sup>3</sup>. Eletrodos de Fe foram conectados ao reator de eletrofloculação monopolar com modo de conexão em paralelo. Sete placas de Fe (grau de pureza 99%) foram usadas no processo de eletrofloculação. Os eletrodos do (tipo colmeia) em forma de placas retangulares com dimensões de 50 mm × 100 mm x 3 mm contendo área efetiva total de 700 cm<sup>2</sup> e o espaçamento entre os elétrodos foi de 10 mm.

O equipamento de corrente alternada de tensão inferior a 15 V e frequência variável entre 1 e 120 Hz foi obtida a partir de um conversor CA/CA (marca Weg mod. CFW0800) e um transformador abaixador isolador de tensão (marca Tecnopeltron mod. PLTN 100/15) onde o potencial de entrada em 60 Hz é retificado e, novamente oscilado para se obter um potencial também em corrente alternada, porém, nos níveis desejados (CERQUEIRA & MARQUES, 2012).

### **Procedimento experimental**

Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente. As impurezas na superfície dos eletrodos foram removidos por meio de imersão numa solução de 0,05 dm<sup>3</sup> de HCl (35%) durante 20 minutos. Em cada ensaio, 1 dm<sup>3</sup> de água produzida foi colocado no reator de eletrofloculação. Os ensaios foram realizados utilizando-se eletrodos de ferro e variando-se as intensidades de corrente elétrica (1, 2, 3, 4 e 5 A) e os tempos de residência (2, 4, 6, 8 e 10 min.). Após adição do efluente na célula eletrolítica, o sistema foi mantido sob agitação constante por meio de agitador magnético a velocidade de 200 rpm. O pH utilizado foi o do efluente bruto (6,0), a frequência em corrente alternada foi de 60 Hz, a distancia entre eletrodos foi de 1 cm.

No final de cada ensaio eletrolítico, a solução foi filtrada em papel de filtro, os eletrodos foram lavados cuidadosamente com água corrente para remover todos os resíduos sólidos sobre a superfície. As amostras foram analisadas para DQO, cor, turbidez, salinidade, condutividade, STD e na melhor condição de estudo foi analisado O&G.

Nesta etapa determinou-se a melhor condição operacional da unidade de eletrofloculação em corrente alternada para o tratamento primário da AP *onshore*, visando à redução de carga orgânica (DQO), cor e turbidez. A Tabela 1 mostra o planejamento experimental dos ensaios de eletrofloculação. Estes ensaios foram realizados em quintuplicata.

### **Procedimentos analíticos**

Determinações de DQO, pH, cor, turbidez, O&G, salinidade, STD e condutividade, foram realizados por métodos padrão (APHA, 2012).

A DQO das amostras foi mensurada nos experimentos usando-se o método colorimétrico de refluxo fechado, baseado no procedimento 5220 descrito no (APHA, 2012), foi utilizado o digestor modelo DRB 200 e Espectrofotômetro modelo DR 5000 ambos da marca HACH.

A cor das amostras foi mensurada através da leitura direta em espectrofotômetro DR 5000 da marca HACH, com comprimento de onda na faixa de 400 nm, tendo água deionizada como padrão de absorção zero;

A turbidez das amostras foi mensurada através de leitura direta no turbidímetro TB 1000 da marca Tecnopon, após calibração prévia, baseado no procedimento 2130 descrito no (APHA, 2012)

Os sólidos totais dissolvidos (STD) foram quantificados nas amostras através de leitura direta com um analisador multiparâmetros PCS Testr 35 da marca OAKTON.

A salinidade foi quantificada através de leitura direta em um analisador multiparâmetros PCS Testr 35 da marca OAKTON conforme procedimento 2510 descrito no (APHA, 2012).

**Tabela 1 – Planejamento experimental da eletrofloculação.**

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO DE ÓLEO (g/L)	CONCENTRAÇÃO DE NaCl (g/L)	CORRENTE ELÉTRICA (A)	TEMPO DE RESIDÊNCIA (min)
EF1	1	3	1	2
EF2	1	3	1	4
EF3	1	3	1	6
EF4	1	3	1	8
EF5	1	3	1	10
EF6	1	3	2	2
EF7	1	3	2	4
EF8	1	3	2	6
EF9	1	3	2	8
EF10	1	3	2	10
EF11	1	3	3	2
EF12	1	3	3	4
EF13	1	3	3	6
EF14	1	3	3	8
EF15	1	3	3	10
EF16	1	3	4	2
EF17	1	3	4	4
EF18	1	3	4	6
EF19	1	3	4	8
EF20	1	3	4	10
EF21	1	3	5	2
EF22	1	3	5	4
EF23	1	3	5	6
EF24	1	3	5	8
EF25	1	3	5	10

A quantificação da condutividade das amostras foi feita através de leitura direta em um analisador multiparâmetros PCS Testr 35 da marca OAKTON, conforme procedimento 2510 descrito no (APHA, 2012).

A medida do pH das amostras foi feita através de leitura direta no analisador multiparâmetros PCS Testr 35 da marca OAKTON conforme procedimento 4500-H+ descrito no (APHA, 2012).

Os óleos e graxas foram determinados através da extração em Soxhlet: (metodologia APHA 5520 D) são separados por filtração, após acidificação da amostra. A extração é feita no aparelho de extração soxhlet utilizando um solvente orgânico (N-hexano), e o teor de óleos e graxas corresponde ao peso do resíduo remanescente no balão de destilação após a evaporação do solvente.

### Consumo de eletrodo

Para se calcular o consumo de eletrodo, a quantidade de ferro gerada foi calculada usando a Lei de Faraday (Eq. (1)).

$$m_{el} = \frac{i \times t \times M}{F \times n} \quad (1)$$

Onde  $m$  é a massa em gramas de Fe gerados a uma corrente específica ( $i$ , amperes) ao longo de um intervalo de tempo ( $t$ , segundos),  $M$  é o peso molecular do ferro ( $56 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $n$  é o número de elétrons transferidos pelo átomo de Fe e  $F$  é a constante de Faraday ( $96.500 \text{ C eq}^{-1}$ ).

## Consumo de energia

Para se calcular o consumo energético, de acordo com KOBAYASHI et al, (2003) o consumo de energia em um reator batelada é expresso como na Eq. 2.

$$C_{\text{energia}} = \frac{U \cdot i \cdot t}{V} \quad (2)$$

sendo:  $C_{\text{energia}}$  = consumo de energia, em  $\text{W h/m}^3$ ;  $U$  = tensão elétrica aplicada no sistema, em  $\text{V}$ ;  $i$  = corrente elétrica aplicada, em  $\text{A}$  (*ampère*);  $t$  = tempo de aplicação da corrente, em  $\text{h}$ ;  $V$  = volume de efluente tratado, em  $\text{m}^3$ .

## Membranas (OI)

O sistema de osmose inversa (fabricante: PAM Membranas Seletivas Ltda) utiliza reator com membrana plana e fluxo transversal. A área útil da membrana no sistema é de:  $116,9 \text{ cm}^2$ . Foi utilizada a membrana comercial: modelo BW30-2540 fabricante: (Dow Chemical Company). Foram aplicadas as pressões de 20, 25 e 30 bar para uma vazão de alimentação de 1 L/min. A Tabela 2 mostra o planejamento experimental dos ensaios de osmose inversa.

**Tabela 2 – Planejamento experimental da osmose inversa**

EXPERIMENTO	VAZÃO DE RECIRCULAÇÃO (LPM)	PRESSÃO DO SISTEMA (bar)
OI1	1	20
OI2	1	20
OI3	1	20
OI4	1	20
OI5	1	20
OI6	1	25
OI7	1	25
OI8	1	25
OI9	1	25
OI10	1	25
OI11	1	30
OI12	1	30
OI13	1	30
OI14	1	30
OI15	1	30

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Tratamento da água de produção por eletrofloculação em corrente alternada

Nesta etapa determinou-se a melhor condição operacional da unidade piloto de eletrofloculação em corrente alternada de frequência variável para o tratamento da AP *onshore*, visando à redução de carga orgânica (DQO), cor e turbidez. Os ensaios foram realizados utilizando-se eletrodos de ferro.

A escolha da melhor condição operacional desta etapa foi determinada em função da avaliação das eficiências (%) de remoção dos parâmetros DQO, cor e turbidez e dos consumos de eletrodo e energético.

A Tabela 3 apresenta os resultados (média  $\pm$  desvio padrão) da caracterização da água de produção utilizada nos ensaios de eletrofloculação em corrente alternada.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nos ensaios para os parâmetros DQO, cor e turbidez.

**Tabela 3: Caracterização da água de produção utilizada nos ensaios de eletrofloculação em corrente alternada.**

PARÂMETRO	VALOR OBTIDO*
DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2642±148
Cor ( $\text{Abs}_{400\text{nm}}$ )	2,5±0,3
Turbidez (NTU)	4780±227
pH	6,0±0,2
Condutividade ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	3583±115
Salinidade ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2342±90
STD ( $\text{mg L}^{-1}$ )	2614±110

\* média ± desvio padrão

**Tabela 4: Resultados (média ± desvio padrão) dos ensaios de eletrofloculação em corrente alternada - DQO, cor e turbidez.**

Experimento	DQO ( $\text{mg/L}$ )	COR ( $_{400\text{nm}}$ )	TURBIDEZ (NTU)
EF1	260±28	0,18±0,1	40,0±5,8
EF2	199±22	0,15±0,1	12,8±2,0
EF3	191±23	0,13±0,1	9,6±2,4
EF4	169±36	0,10±0,1	7,0±2,3
EF5	169±20	0,08±0,0	7,8±2,0
EF6	175±30	0,08±0,0	7,6±2,2
EF7	152±21	0,06±0,0	6,6±1,8
EF8	133±26	0,05±0,0	5,8±4,0
EF9	116±35	0,05±0,0	6,4±2,8
EF10	100±29	0,06±0,0	6,2±2,0
EF11	168±28	0,04±0,0	5,6±1,6
EF12	137±24	0,03±0,0	6,6±1,5
EF13	114±36	0,02±0,0	5,0±1,2
EF14	105±30	0,01±0,0	6,4±1,1
EF15	118±20	0,04±0,0	5,6±1,2
EF16	124±28	0,05±0,0	6,6±1,0
EF17	112±37	0,06±0,0	6,0±1,1
EF18	106±20	0,07±0,0	6,0±2,2
EF19	110±32	0,05±0,0	5,8±1,4
EF20	101±22	0,06±0,0	6,0±2,0
EF21	111±26	0,08±0,0	5,4±1,3
EF22	91±32	0,09±0,0	5,2±1,2
EF23	86±25	0,07±0,0	5,8±1,1
EF24	89±26	0,08±0,0	5,2±1,4
EF25	89±23	0,09±0,0	5,8±2,0

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos ensaios para os parâmetros pH, condutividade, salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD).

Da análise das Tabelas 4 e 5, observa-se que ocorreram reduções significativas nos parâmetros DQO, cor e turbidez e variações pouco acentuadas nos parâmetros condutividade, salinidade e STD, com o aumento das intensidades de corrente e dos tempos de residência aplicados. Pequenos incrementos nos valores de pH são observados com o aumento das intensidades de corrente e dos tempos de residência aplicados, o que se deve à reação de redução da água que ocorre no catodo (CERQUEIRA *et al*, 2011).

Confrontando-se os valores dos parâmetros do efluente tratado (Tabelas 4 e 5) com os padrões estipulados pela resolução CONAMA (357/05) para águas doces de classe 3 (destinadas a irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras), verifica-se que os parâmetros pH e turbidez encontram-se dentro das especificações.

Os parâmetros salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD) estão acima dos padrões estabelecidos que em ambos os casos é de 500 mg L<sup>-1</sup>.

**Tabela 5: Resultados (média ± desvio padrão) dos ensaios de eletrofloculação em corrente alternada: pH, condutividade, salinidade e STD.**

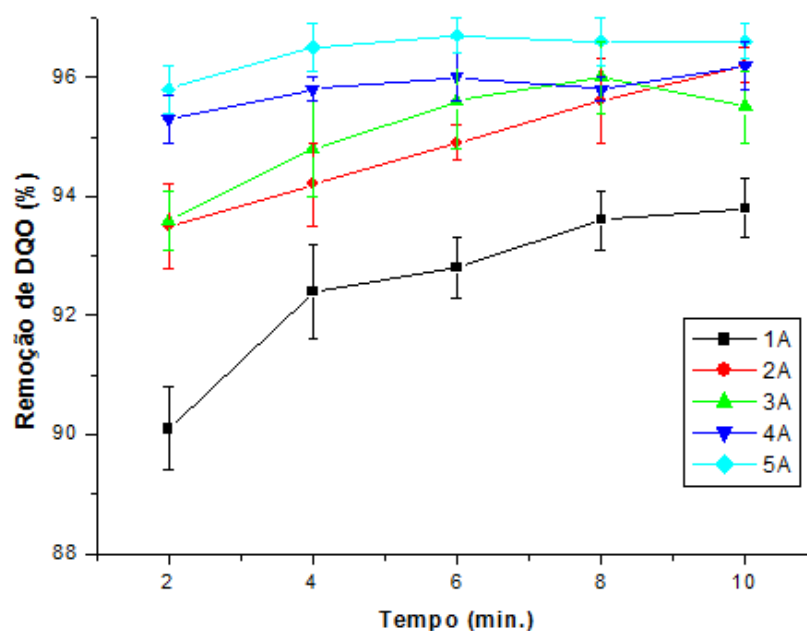
EXPERIMENTO	pH	CONDUTIVIDADE (μS/cm)	SALINIDADE (mg/L)	STD (mg/L)
EF1	6,0±0,1	3530±138	2264±112	2419±90
EF2	6,1±0,1	3588±146	2297±124	2446±96
EF3	6,2±0,1	3696±132	2285±128	2495±88
EF4	6,2±0,2	3480±160	2310±120	2520±78
EF5	6,3±0,3	3543±180	2285±114	2599±70
EF6	6,5±0,2	3680±155	2275±164	2650±92
EF7	6,2±0,2	3448±148	2253±110	2634±98
EF8	6,4±0,0	3528±160	2185±150	2646±90
EF9	6,6±0,1	3523±150	2234±156	2642±74
EF10	6,9±0,2	3423±140	2230±130	2567±60
EF11	5,9±0,4	3510±122	2317±142	2633±90
EF12	6,1±0,1	3443±170	2276±148	2522±64
EF13	6,2±0,1	3530±164	2302±140	2710±48
EF14	6,5±0,4	3593±108	2303±132	2503±80
EF15	6,7±0,4	3536±146	2285±137	2382±70
EF16	5,8±0,3	3513±155	2228±125	2396±90
EF17	5,9±0,2	3554±167	2320±110	2576±70
EF18	6,0±0,1	3525±162	2366±134	2452±74
EF19	6,3±0,4	3521±153	2244±140	2520±80
EF20	7,2±0,3	3556±144	2302±135	2502±60
EF21	6,3±0,5	3528±162	2323±115	2646±76
EF22	6,6±0,2	3486±160	2354±130	2539±80
EF23	7,2±0,2	3547±155	2378±140	2609±63
EF24	7,6±0,1	3556±148	2398±112	2452±90
EF25	7,9±0,1	3564±163	2352±120	2514±80

Tendo-se em vista que a DQO não é um parâmetro da resolução CONAMA 357/2005, os valores deste parâmetro foram comparados com os estipulados pela “Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial” (DZ-205.R-6) do Instituto Estadual do Ambiente do Estado do Rio de Janeiro. Com exceção da condição operacional de 1 A/2 min. (Tabela 4), os valores obtidos para a DQO encontram-se abaixo do limite estabelecido por esta norma (250 mg L<sup>-1</sup>) para efluentes de indústrias de petróleo, petroquímicas e químicas.

Quando comparados com as “Diretrizes Básicas Utilizadas para Avaliar a Qualidade das Águas de Irrigação” propostas por Ayers & Westcot (1991), verifica-se que, dentre os parâmetros avaliados constantes neste documento, os valores de pH obtidos (Tabela 5) encontram-se dentro ou bem próximos da faixa normal sugerida (6,5–8,4), na maioria das condições operacionais testadas. Os valores de condutividade elétrica (CE) e de sólidos totais dissolvidos (STD) obtidos (Tabela 5), estão acima dos padrões correspondentes a nenhuma restrição de uso (CE < 700 μS/cm e STD < 450 mg L<sup>-1</sup>) em todas as condições operacionais testadas.

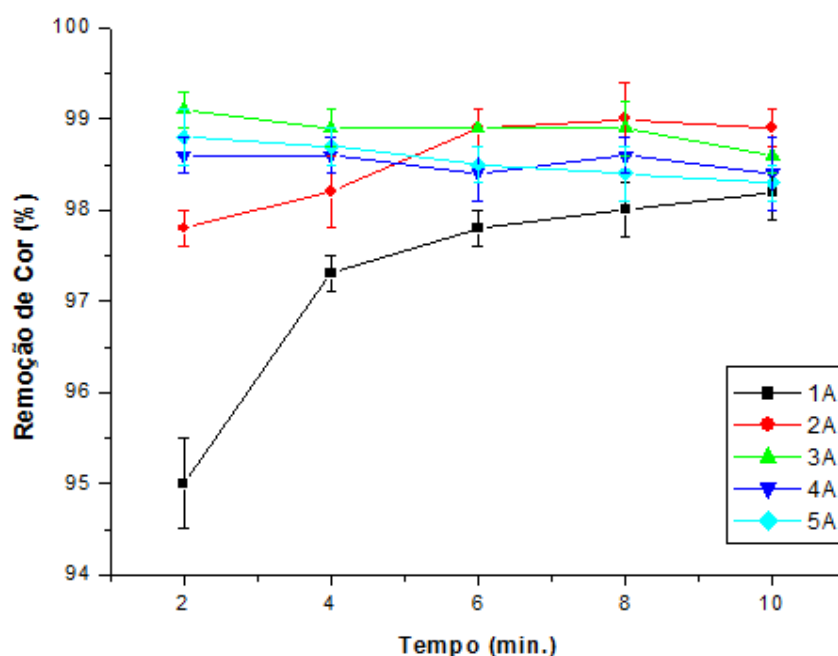
Os resultados obtidos mostram a necessidade de um tratamento terciário (osmose inversa) posterior à eletrofloculação para que o reuso da água de produção em irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras se torne uma alternativa viável.

As Figuras 1, 2 e 3 apresentam as eficiências de remoção dos parâmetros DQO, cor e turbidez. As eficiências foram elevadas em todas as condições operacionais testadas, com valores superiores a 90%. A menor eficiência média de remoção da DQO foi obtida na condição de 1 A/2 min. (90,1 ± 1,7%) e a maior em 5 A/6 min. (96,7 ± 1,3%) (Figura 1).



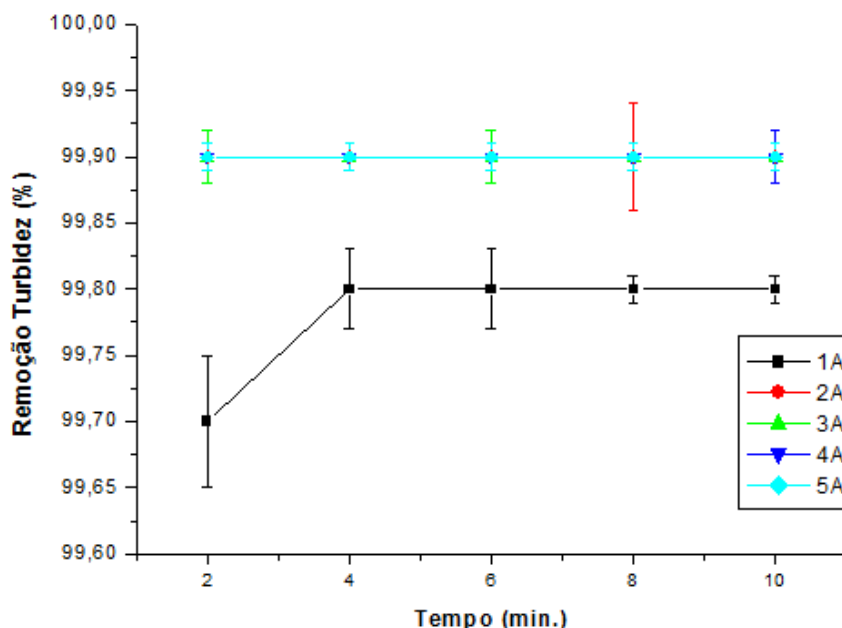
**Figura 1: Eficiências de remoção (%) da eletrofloculação em corrente alternada - DQO.**

Para o parâmetro cor, obteve-se a menor eficiência média de remoção na condição de 1 A/2 min. ( $95,0 \pm 0,5\%$ ) e a maior em 3 A/2 min. ( $99,1 \pm 1,2\%$ ) (Figura 2).



**Figura 2: Eficiências de remoção (%) da eletrofloculação em corrente alternada - Cor.**

As eficiências médias de remoção da turbidez obtidas ficaram próximas de 100 % em todas as condições operacionais testadas (Figura 3).



**Figura 3: Eficiências de remoção (%) da eletrofloculação em corrente alternada - Turbidez.**

O incremento da intensidade de corrente aplicada acarreta em um aumento da densidade de bolhas devido à eletrólise da água, aumentando a probabilidade de desestabilização do óleo emulsificado, o que proporciona uma maior fluidez e maior remoção de poluentes. No entanto, ocorre também maior gasto de energia e o consumo de eletrodo torna-se mais elevado (CERQUEIRA *et al.*, 2011).

De uma forma geral, foi observado que com tempos reacionais a partir de 4 min. para os parâmetros DQO, cor e turbidez as eficiências de remoção tendem a se estabilizar, independentemente da intensidade de corrente utilizada. Isso é observado através da mudança de inclinação das curvas de remoção (Figuras 1, 2 e 3).

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos para o consumo de massa de eletrodo ( $\text{kg/m}^3$ ), calculado de acordo com a Lei de Faraday (Eq. 1) e para o consumo energético ( $\text{kWh/m}^3$ ), calculado através da equação (Eq. 2) em cada condição operacional testada.

Através da análise dos resultados apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 e nas Figuras 1, 2 e 3, a condição operacional escolhida para o tratamento eletrolítico da AP *onshore* foi a de 2 A/4 min.. Isso se justifica tendo-se em vista que a utilização de tempos reacionais e intensidades de corrente superiores, além de demandarem um maior tempo de residência do efluente para promover o tratamento, implicaria em maior desgaste de massa dos eletrodos de ferro e maior consumo energético do processo para um aumento pouco significativo nas eficiências de remoção de DQO, cor e turbidez em relação à condição escolhida. Além disso, o residual de DQO, cor e turbidez e remoção de condutividade, salinidade e STD desta etapa tende a ser removido, em grande parte, na etapa de tratamento posterior (osmose inversa).

## OSMOSE INVERSA

A seguir são apresentados os resultados obtidos no estudo do processo de separação com membranas de osmose inversa (OI), posterior ao tratamento eletrolítico da água de produção (AP). Foi preparado volume de AP (5L) que foi tratado utilizando-se a melhor condição operacional escolhida na etapa do tratamento eletrolítico em corrente alternada (2 A e 4 min). Posteriormente, este efluente foi tratado com membrana de osmose inversa e cada parâmetro foi analisado em triplicata. Foi utilizada uma vazão de alimentação de 1 L/min) e três diferentes pressões de operação: 20, 25 e 30 bar.

**Tabela 6: Consumo de eletrodo e consumo energético em cada condição operacional.**

EXPERIMENT O	TENSÃO (V)	CONSUMO DE ELETRODO (kg/m <sup>3</sup> )	CONSUMO ENERGÉTICO (kWh/m <sup>3</sup> )
EF1	1,5	0,04	0,05
EF2	1,5	0,07	0,10
EF3	1,5	0,10	0,15
EF4	1,5	0,14	0,20
EF5	1,5	0,17	0,25
EF6	2,0	0,07	0,13
EF7	2,0	0,14	0,27
EF8	2,0	0,21	0,40
EF9	2,0	0,28	0,53
EF10	2,0	0,35	0,67
EF11	3,0	0,10	0,30
EF12	3,0	0,21	0,60
EF13	3,0	0,31	0,90
EF14	3,0	0,42	1,20
EF15	3,0	0,52	1,50
EF16	3,5	0,14	0,47
EF17	3,5	0,29	0,93
EF18	3,5	0,42	1,40
EF19	3,5	0,56	1,87
EF20	3,5	0,70	2,33
EF21	4,0	0,17	0,67
EF22	4,0	0,35	1,33
EF23	4,0	0,52	2,00
EF24	4,0	0,70	2,67
EF25	4,0	0,87	3,33

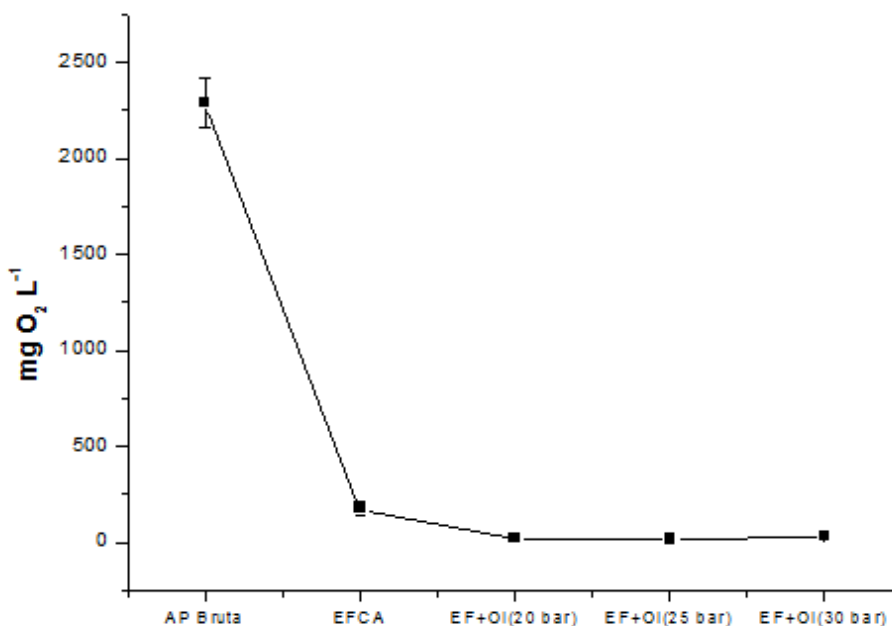
A Tabela 7 mostra os resultados obtidos no experimento (média  $\pm$  desvio padrão) para o efluente não tratado (AP bruta), para o efluente tratado por eletrofloculação (EFCA) e para os efluentes tratados por eletrofloculação combinado com osmose inversa (EF+OI).

**Tabela 7: Resultados dos ensaios de eletrofloculação em corrente alternada combinada com osmose inversa.**

PARÂMETROS	AP Bruta <sup>a</sup>	TRATAMENTO			
		EFCA <sup>b</sup> (2 A/4 min.)	EF+OI <sup>c</sup> (20 bar)	EF+OI <sup>c</sup> (25 bar)	EF+OI <sup>c</sup> (30 bar)
pH	6,0 $\pm$ 0,2	6,2 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,1	6,0 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,3
Condutividade ( $\mu$ S/cm)	3583 $\pm$ 115	3448 $\pm$ 148	202 $\pm$ 31	247 $\pm$ 94	353 $\pm$ 71
STD (mg/L)	2614 $\pm$ 110	2634 $\pm$ 98	175 $\pm$ 75	215 $\pm$ 54	278 $\pm$ 55
Salinidade (mg/L)	2342 $\pm$ 90	2253 $\pm$ 110	135 $\pm$ 65	149 $\pm$ 49	191 $\pm$ 37
Turbidez (NTU)	4780 $\pm$ 227	6,6 $\pm$ 1,8	1,0 $\pm$ 0,5	1,0 $\pm$ 0,3	1,0 $\pm$ 0,7
Cor (400 nm)	2,5 $\pm$ 0,3	0,06	0,0	0,0	0,0
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	2642 $\pm$ 147	152 $\pm$ 21	17 $\pm$ 7	16 $\pm$ 7	28 $\pm$ 14
O&G (mg/L)	675 $\pm$ 27	23 $\pm$ 6	0	0	0

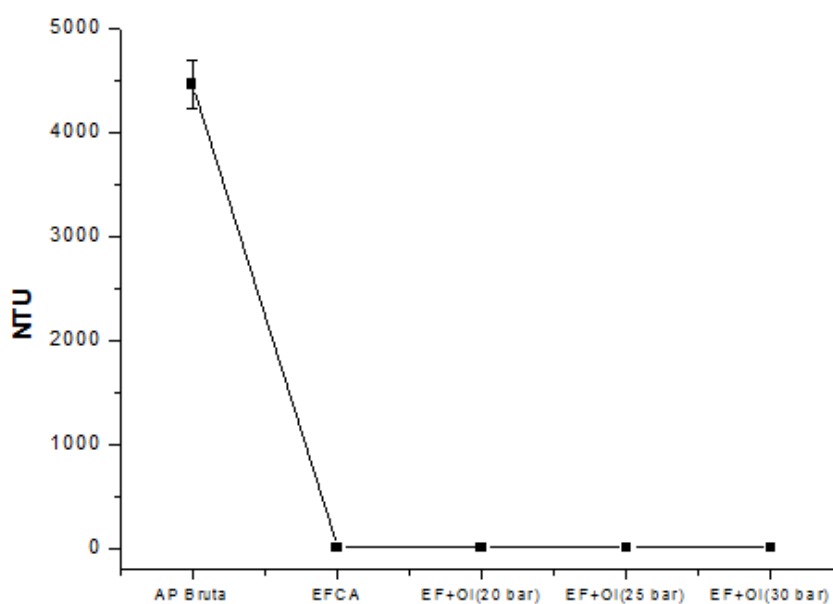
Efluente bruto<sup>a</sup>; efluente eletrofloculado<sup>b</sup>; efluente tratado por eletrofloculação combinado com osmose inversa – Experimento OI 1-5 (20 bar), OI 6-10 (25 bar) e OI 11-15 (30 bar)<sup>c</sup>.

Da análise da Tabela 7, observa-se que, quando comparados com a eletrofloculação, os tratamentos de eletrofloculação combinados com osmose inversa nas três pressões utilizadas promoveram reduções ainda maiores dos parâmetros DQO (Figura 4) e Turbidez (Figura 5).



**Figura 4: Valores obtidos de DQO nos ensaios de eletrofloculação combinada com osmose inversa.**

A DQO (Tabela 7 e Figura 4), que já havia sido enquadrada segundo a norma DZ-205.R-6 do INEA-RJ (limite de 250 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) pelo tratamento de EFCA (152 ± 21 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>) teve seus valores reduzidos nos tratamentos de EFCA + OI de 16 ± 7 a 28 ± 14 mg O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>.



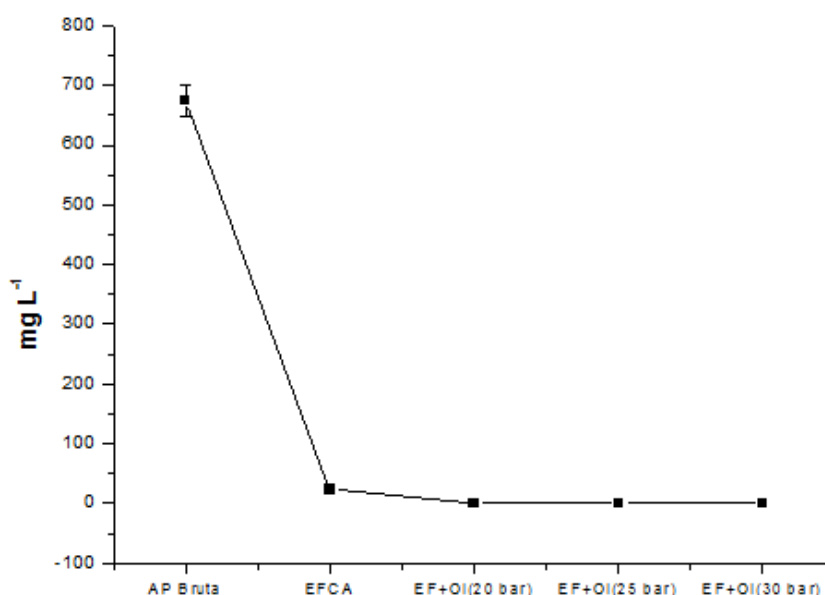
**Figura 5: Valores obtidos de turbidez nos ensaios de eletrofloculação combinada com osmose inversa.**

O enquadramento da turbidez (Tabela 7 e Figura 5) segundo a resolução CONAMA 357/2005 para águas doces de classe 3 (até 100 NTU) ocorreu já no tratamento por EFCA. Observa-se que a cor (Tabela 5) também foi completamente removida já no tratamento por EFCA e o pH teve variações pouco significativas, ficando dentro da faixa de 6 a 9 estabelecida pela resolução CONAMA 357/2005 e próximo da faixa de 6,5 a 8,4 das “Diretrizes Básicas Utilizadas para Avaliar a Qualidade das Águas de Irrigação” (AYERS e WESTCOT,1991).

Os parâmetros condutividade elétrica (CE), sólidos totais dissolvidos (STD) e salinidade que não haviam sido enquadrados segundo os limites da resolução CONAMA 357/2005 para águas doces de classe 3 e das especificações das “Diretrizes Básicas Utilizadas para Avaliar a Qualidade das Águas de Irrigação” propostas por AYERS & WESTCOT (1991) na etapa de EFCA, foram enquadrados após os tratamentos por EFCA+OI nas três pressões utilizadas (Tabela 7). Os valores de condutividade elétrica (CE) após a osmose inversa (Tabela 7) nas condições de 20 bar ( $202 \pm 31 \mu\text{S/cm}$ ), 25 bar ( $247 \pm 94 \mu\text{S/cm}$ ) e 30 bar ( $353 \pm 71 \mu\text{S/cm}$ ) ficaram abaixo do limite de  $700 \mu\text{S/cm}$  das “Diretrizes Básicas Utilizadas para Avaliar a Qualidade das Águas de Irrigação” (AYERS & WESTCOT,1991).

Verifica-se que após os tratamentos de EF+OI, os valores obtidos para os parâmetros salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD) (Tabela 7) ficaram abaixo do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas doces de classe 3 que é de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  para ambos os casos. Os valores de STD após os tratamentos por EF+OI nas três pressões utilizadas também ficaram abaixo do limite ( $450 \text{ mg L}^{-1}$ ) das “Diretrizes Básicas Utilizadas para Avaliar a Qualidade das Águas de Irrigação” (AYERS & WESTCOT,1991), para a condição correspondente a nenhuma restrição de uso em irrigação.

Todos os tratamentos por EF+OI promoveram a completa remoção do teor de óleos e graxas (O&G) do efluente bruto (Tabela 5 e Figura 6), enquadrando este parâmetro ao estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para águas doces de classe 3, que indica a condição “virtualmente ausente”.



**Figura 6: Concentrações de O&G obtidas nos ensaios de eletrofloculação combinada com osmose inversa.**

Da análise da Tabela 7, observa-se que os menores valores de DQO, CE, STD, salinidade e O&G residuais são obtidos com o uso de pressões de 20 e 25 bar. O aumento da pressão para o valor de 30 bar promove uma remoção menos eficiente, o que é observado pelos maiores valores residuais destes parâmetros. Esse fenômeno é inerente ao material que compõe a membrana utilizada e pode ocorrer devido à deformação mecânica do material polimérico constituinte da membrana em altas pressões (30 bar), devido à tensão de cisalhamento crescente que ocorre nos poros, causada pelo aumento no fluxo de permeado. Com isso, os poros deformados permitem a maior passagem de contaminantes (HABERT et al, 2003).

## CONCLUSÕES

Para que a água produzida “onshore” possa ser descartada em corpos receptores ou utilizada na reinjeção em poços de petróleo, e/ou utilizada para posterior reuso na irrigação, é necessário o seu tratamento prévio para enquadrá-la nos padrões estabelecidos pelos órgãos ambientais.

A eletrofloculação em corrente alternada foi o método escolhido para o tratamento primário das emulsões de petróleo, e mostrou-se muito eficaz na remoção dos parâmetros DQO, cor, turbidez e O&G com remoções acima de 97% destes parâmetros, incluindo o baixo consumo energético e baixo consumo de eletrodos na melhor condição escolhida (2 A/4 min.).

No processo de separação por membrana de osmose inversa para a remoção dos parâmetros salinidade, condutividade e STD faz-se se necessário a associação combinada com a EFCA na qual obteve valores de remoção acima de 93%, estando o efluente apto as exigências das diretrizes básicas utilizadas para avaliar a qualidade das águas de irrigação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA AWWA, WPCF, 22st ed., American Public Health Association, Washington, DC, 2012.
2. AYERS, R.S.; WESTCOT, D.W. A qualidade da água na agricultura. Campina Grande: UFPB. 1991, 218p.
3. BORBA, F. H.; MANENTI, D. R.; MÓDENES, A. N.; MORA, N. D.; QUIÑONEZ, F. R. E.; PALÁCIO, S. M.; YASSUE, P. H.; Nascimento, R. “Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas”. *Estudos Tecnológicos* - Vol. 6, nº 1, 36-47, 2010.
4. CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; RUSSO, C.; Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química. Nova* 2011, 34, 1.
5. CERQUEIRA, A. A.; MARQUES, M. R. C.; Electrolytic Treatment of Wastewater in the Oil Industry. In: GOMES, J. S., eds. Rijeka, Croatia: *INTECH*, 2012. Cap. 1.
6. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução nº 357/2005.
7. DROGUI, P.; ASSELIN, M.; BRAR, S. K.; BENMOUSSA, H.; BLAIS, J. F. Electrochemical removal of pollutants from agro-industry wastewaters. *Separation and Purification Technology*, v. 61, 301-310, 2008.
8. DZ-205.R-6 - Diretriz de controle de carga orgânica em efluentes líquidos de origem industrial, 2007.
9. GOMES, E. A.. Tratamento combinado de água produzida de petróleo por eletrofloculação e processo fenton. Dissertação de mestrado, Universidade Tiradentes, 2009.
10. HABERT A., BORGES, C.; NÓBREGA, R., Processo de Separação com membranas, Escola Piloto de Engenharia Química. COPPE/UFRJ, programa de Engenharia Química, 2003.
11. MACEDO, V. A. P. “Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados.” Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, 2009.
12. SILVA, J. C., Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada a produção de petróleo. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE). 2010.
13. SILVA, P. C. F.; MAINIER, F. B., Tratamento eletrolítico de resíduos líquidos gerados em indústria mecânica fabricante de equipamentos para produção de petróleo. UFF, 2011.
14. THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.