

SEPARAÇÃO DE ÓLEOS EMULSIFICADOS EM EFLUENTES INDUSTRIAIS COM O USO DA ELETROFLOTAÇÃO - UMA REVISÃO

Marcelo Rodrigues do Nascimento¹

RESUMO - Neste artigo é realizada uma revisão acerca da eletroflotação, que surge como uma técnica alternativa para a desestabilização de emulsões do tipo óleo-água e posterior remoção das fases com o objetivo de reduzir o teor de óleos e graxas (TOG) dos efluentes descartados nas plataformas de petróleo. Além de ser um método mais eficiente do que os convencionais que utilizam grandes tanques de armazenamento e insumos de alto valor agregado, a eletroflotação é uma técnica limpa e que fornece resultados em curto tempo, sendo necessário apenas o investimento na etapa de confecção da célula e da escolha dos eletrodos, estes devem apresentar um bom tempo de vida útil e não gerar altos sobrepotenciais.

Palavras-chave: Eletroflotação; óleo emulsificado; efluentes industriais.

SEPARATION OF EMULSIFIED OIL IN INDUSTRIAL WASTEWATER WITH USE OF ELECTROFLotation – A REVIEW

ABSTRACT - In this paper show a review about of electroflotation that appears as one alternative technique for the destabilization oil-water emulsions type and posterior removal of the phases with the objective to reduce the oils amount (TOG) of discarded effluent in the oil platforms. Beyond being a more efficient method of what the conventionals who use great tanks of storage and reagents of high added value, electroflotation is one clean technique and that it supplies resulted in short time, being necessary only the investment in the stage of confection of the cell and the choice of the electrodes, these must present a good time of useful life and not generate overpotentials.

Keywords: Electroflotation; emulsified oil; industrial waste water.

¹Licenciado em Química, Bacharel em Química Industrial, M.Sc. em Tratamento de Minérios, D.Sc. em Química Inorgânica, Professor do Instituto Federal da Paraíba - IFPB – Campus Campina Grande - PB.
E-mail: marceloquimica@gmail.com

INTRODUÇÃO

O armazenamento de água apropriada para beber é essencial à vida. A qualidade da água naturalmente disponível varia extremamente de lugar a lugar e, em muitos casos pode ser necessário remover as bactérias, sais, íons de metais pesados e poluentes orgânicos; a dessalinização, a cloretação e a precipitação química são as técnicas mais comuns para tratamento. Qual é o papel da eletroquímica no tratamento da água e de efluentes? Uma resposta seria: *um papel fundamental*, pois mesmo havendo muitos métodos competitivos, estes são limitados. A Tabela 1 resume os processos principais usados nos três estágios do tratamento de resíduos urbanos.

Tabela 1 – Principais tipos de processos utilizados por autoridades internacionais em trabalhos com tratamento de efluentes (Delgadillo, 2005).

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

Os métodos mecânicos e biológicos são muito eficazes em uma grande escala e os métodos físicos e químicos são usados para superar dificuldades particulares tais como a esterilização final, remoção do odor, a remoção de produtos químicos inorgânicos e óleo ou quebrar emulsões de gorduras. A Tabela 2 mostra algumas aplicações dos métodos convencionais no tratamento de efluentes e suas principais limitações.

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

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

Durante o processo de produção do petróleo, a emulsificação do óleo pode se dar através do cisalhamento imposto pelas bombas, válvulas, restrições hidráulicas e outros equipamentos do processo. As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora, assim como os produtos químicos residuais utilizados na desestabilização de emulsões água/óleo, e as moléculas surfactantes naturais do petróleo podem aumentar a proporção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas. O teor de óleos e graxas em efluentes oriundos das plataformas de petróleo varia entre 42 – 2.000 mg.L⁻¹ (Rodrigues, 1999).

Tabela 2 – Tratamentos Convencionais de Efluentes (Delgadillo, 2005).

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

Derramar voluntária ou involuntariamente diferentes tipos de óleo em águas é um assunto de preocupação ambiental. Óleo (como também hidrocarboneto em geral) pode alterar significativamente as propriedades da água e produto das mudanças ópticas como em cor e opacidade (com a absorção concomitante da luz necessária durante ciclos fotobiológicos), um impacto negativo, mau cheiro, gosto ruim, mudanças em viscosidade, condutividade, ou similares. Infelizmente, muitas fontes de óleo contaminantes de água, como moinhos, refinarias, plataformas externas, máquinas cortantes, transporte de óleo, distribuição, e instalações de armazenamento, sofrem derramamentos que rendem vários milhões de toneladas que terminam em reservatórios de água e no mar todos os anos; aproximadamente a metade desta quantia contamina a água fresca. Foram achados efluentes industriais contendo até 40.000 mg.L^{-1} de óleo. Além disso, gasta-se uma média de quase 4 litros (aproximadamente 1 galão) de hidrocarboneto por pessoa a cada dia no mundo (Pal, 1996).

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

drasticamente e assim facilitar a formação de flocos pequenos (no qual o maior rendimento óleo-água requer maior área interfacial) ou então pela adição de lamas finamente divididas (por exemplo, cacau, gengibre).

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

A técnica eletroquímica visa a remoção de contaminantes orgânicos, no caso o óleo, que se encontram emulsificados com a água proveniente do processo de produção, tratamento e refino do petróleo. O tratamento de água e de efluentes apresenta problemas particulares, onde os métodos eletroquímicos são adequados para solucioná-los. Uma característica geral dessa técnica é que, sempre que possível, o tamanho do reator eletroquímico pode ser compacto e, incorporado próximo da fonte poluída. Uma célula operando com os processos de eletroflotação e eletrofloculação é capaz de separar vários tipos de substâncias orgânicas e metais pesados, além do óleo. O grau de separação na maioria de casos é em torno de 99% (Pletcher *et al.*, 1990)

O ESTADO DA ARTE DA ELETROFLOTAÇÃO

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

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

Em 1946, foi registrada a primeira patente com o uso da eletroflotação voltada para a concentração minérios. Várias células de eletroflotação em escala de laboratório foram projetadas, com melhor taxa de remoção comparada a outras técnicas de flotação, contudo não foi relatado o uso desse método pela indústria. Outros experimentos com células eletrolíticas foram relatados, mas parece que a eletroflotação de minerais estava ainda em estágio experimental (Koren *et al.*, 1995).

Koren *et al.*, confirmaram através de patentes a comprovação da descrição do projeto de uma célula de eletroflotação que foi usada na separação de emulsões óleo – água no início da década de 90. Nesse trabalho o grau de separação foi de 99%, o consumo energético de $0,48 \text{ kWh.m}^{-3}$ e o tempo de residência entre 10 – 20 minutos.

Processo de Eletroflotação

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

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

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

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

Em células que utilizam eletrodos estáveis (não-sacrificiais), a remoção acontece exclusivamente pela ação das bolhas de gás geradas na eletrólise da água. A Figura 1 representa uma célula de eletroflotação utilizada para remover óleo em emulsões do tipo óleo/água.

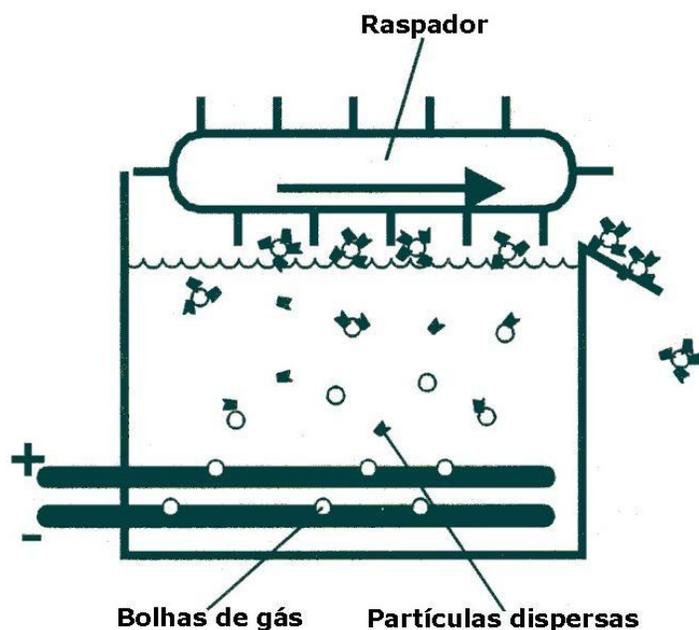


Figura 1 – Esquema de uma célula de eletroflotação com eletrodos não-sacrificiais.

Nesse tipo de célula os eletrodos são porosos para que as bolhas de gás formadas abaixo deles possam passar para o seio da solução e capturar as partículas oleosas. Esses eletrodos possuem uma área reacional bem maior quando comparado aos tradicionais eletrodos de placa plana, permitindo assim que a reação ocorra em várias regiões, aumentando a eficiência do processo. As bolhas levam as partículas oleosas ao topo da célula, onde estas podem ser removidas por um raspador mecânico. A eletroflotação envolve a produção eletrolítica de gases (por exemplo, O_2 , H_2) que pode ser usado para reter contaminantes (por exemplo, graxas e óleos) nas bolhas de gás que os leva até o topo da solução onde eles podem ser selecionados mais facilmente e podem ser removidos (El Kayar *et al.*, 1993).

A remoção simultânea do óleo e metais pesados por uma precipitação química combinada (hidróxidos, sulfetos) com processo de flotação a ar é, de certo modo, uma vantagem da técnica eletroquímica. Os processos de eletrocoagulação – eletroflotação podem ser combinados, por exemplo, com microfiltração, para melhorar a qualidade da água de irrigação; neste caso podem ser alcançadas remoções de 99% da turbidez, 77% DQO, e 98% de sólidos suspensos (Rubach *et al.*, 1997).

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

Em quase todas as aplicações da eletroflotação, a reação da célula é a eletrólise simples da água, de modo que os gases gerados são oxigênio e hidrogênio. De acordo com Pletcher e Walsh (1990), o tamanho da bolha do gás é importante para a determinação da eficiência de separação do processo e, este é uma função da densidade de corrente, bem como das propriedades do efluente e da superfície do eletrodo. Além disso, a principal dificuldade no tratamento de alguns efluentes com alta salinidade é a incrustação (“*scaling*”) na superfície do cátodo e conseqüentemente um aumento no tamanho das bolhas. A incrustação aumenta com o aumento do pH na superfície do cátodo conduzindo à precipitação de alguns hidróxidos ou sais insolúveis.

A densidade de corrente empregada nesse tipo de célula é pequena (0,1 - 10 mAcm⁻²), mas uniforme. Usa-se um espaço pequeno entre os eletrodos e a tensão da célula pode variar em torno de 5-10 V. O consumo de energia total é tipicamente da ordem de 0,2-0,4 kWh.m⁻³ de água. A literatura registra que, usando ânodo de DSA® (Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂) e cátodos de aço inox, conseguiu-se remover 96% de óleo emulsificado, gastando-se entre 0,17 kWh.m⁻³ de água (Nahui *et al.*, 2002; Nascimento, 2003; Nahui *et al.*, 2008).

Esse consumo pode ser reduzido, e (ao mesmo tempo, o problema de incrustação pode ser superado), controlando a concentração de ácido no efluente, este pode ser indesejável por conta do custo e da influência no ambiente após a eliminação. As células da eletroflotação de escala industrial variam de capacidade situando-se entre 1 m³ e 50 m³. O tamanho maior oferece capacidade para tratar até 150 m³.h⁻¹ de H₂O. Em um exemplo típico, uma planta poderá reduzir de 1.000 a 600 mg.L⁻¹ de sólidos totais e de até 30 a 40 mg.L⁻¹ do teor de petróleo emulsificado, respectivamente.

Os componentes da célula são selecionados principalmente quanto à durabilidade e o baixo custo. A célula é feita geralmente de acrílico ou de PVC dependendo do tamanho; o cátodo de aço, e o ânodo pode ser de titânio platinizado ou dióxido de chumbo sobre titânio.

Não se sabe, até o momento, o quanto que a eletroflotação pode “desafiar” a flotação por ar dissolvido (técnica convencional) em grande-escala, como aplicações na concentração de minério e separação de óleo-água na indústria de petróleo. Vale ressaltar que no processo de eletroflotação, a remoção é feita pelo arraste do material suspenso pelas bolhas de gás geradas na eletrólise, onde os fenômenos de superfície (cargas superficiais das partículas suspensas e das bolhas de gás, forças de London Van der Waals, Tensão Superficial) têm um papel mais importante que a transferência de massa, razão pela qual os reatores devem ser projetados para facilitar a flotação, já que o processo tem a finalidade de remover a matéria suspensa.

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

A água que é produzida nas plataformas de óleo pode ser separada em duas fases. A fase da água contém gotas dispersas de óleo que são descarregadas no mar em grandes quantidades. O conteúdo de óleo na água produzida é usualmente controlado pelo uso de separador primário que pode ser seguido por tratamento adicional por hidrociclones. A eficiência da separação feita pelos hidrociclones pode ser avaliada pela pressão aplicada, um pouco mais de pressão pode melhorar a remoção. Os hidrociclones utilizados para tratamento de emulsões óleo-água, pode remover gotas de óleo com diâmetro entre 10 – 300 µm. As bolhas pequenas são separadas de maneira menos eficiente, por exemplo, em 10µm, a separação conseguida está em uma faixa de 10 – 30%; enquanto em 20 µm, a separação aumenta para uma variação entre a 50 – 80%. Entretanto, os hidrociclones são indicados para remoção de óleo, onde as bolhas possuam um diâmetro entre 40 – 50 µm (Cumming *et al.*, 1999).

Existem diversos processos aplicados para o tratamento, como por exemplo, a flotação. O método da flotação abrange várias técnicas, como ar dissolvido (FAD), ar induzido (FAI) e eletroflotação (EF). A flotação utilizando ar induzido pode tratar relativamente grandes volumes de efluente. Este processo consiste basicamente

de quatro etapas: (1) geração de bolhas de ar, (2) contato entre as bolhas de gás e as gotas de óleo, (3) ligação das bolhas de gás e as gotas de óleo, e (4) ascensão do conjunto bolha – óleo.

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

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

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

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

Estudos precedentes mostraram que a presença de NaCl (eletrólito suporte) diminui o tamanho das bolhas de gás, especialmente gás hidrogênio. Como as bolhas menores são menos flutuantes e as bolhas maiores levantam-se mais lentamente à superfície; elas têm mais chances de se chocarem com as gotas de óleo e, de certa forma, conduzem a uma melhoria no processo de remoção. A condutividade da emulsão afeta extremamente a voltagem da célula e as experiências comprovam que com emulsões que contêm em média 3,5% de NaCl, em peso, há uma diminuição no consumo de energia e também menores valores da tensão da célula. No geral, as gotas de óleo dentro da emulsão possuem uma certa faixa de tamanho e, uma vez que as bolhas maiores são removidas, a eficiência do processo retarda um pouco. Conseqüentemente, na teoria, as gotículas menores necessitam de um tempo maior para serem removidas. Calvin *et al.* (1997), afirmaram que partículas de petróleo menores que 2,5 μm em tamanho, não podem ser removidas do efluente (emulsão) por eletroflotação, a menos que se tornem maiores. A condutividade da água é também um parâmetro importante levando em consideração o consumo de energia. A alta salinidade significa que é possível o uso de uma corrente muito pequena.

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

A eletroflotação é bastante utilizada na indústria mineral para separação de finas partículas em soluções. Nesse método, a água é decomposta em seus constituintes moleculares por uma corrente que é aplicada, sendo assim, tratada a solução. Bolhas de H_2 são formadas no cátodo e bolhas de O_2 , no ânodo. Esse método gera bolhas de diâmetro em uma faixa entre 22 – 50 μm , dependendo das condições experimentais. Burns *et al.*, (1997), estudaram a geração de bolhas no processo de eletroflotação, e observou o diâmetro dessas bolhas. A faixa foi de 17,1 a 37,9 μm ; porém o fato de maior relevância nesse trabalho foi a evidência de que o diâmetro

das bolhas geradas não pareceram ser uma função da densidade de corrente ou da força iônica em valores relativamente pequenos de densidade de corrente, como 4 a 21 mA.cm⁻². Nesses estudos, comparou a área produzida pelo conjunto de bolhas formadas nos processos de eletroflotação (EF), flotação com ar dissolvido (FAD) e spray eletrostático de ar (ES), e obtiveram os seguintes resultados apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Comparação da área superficial/tempo/potência produzida para três métodos de geração de bolhas (Burns *et al.*, 1997).

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

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

A flotação com ar dissolvido (FAD) pode gerar bolhas com diâmetros variando de 10 – 120 µm, mas em média, o diâmetro é de 40 µm. Por outro lado, o spray eletrostático de ar (ES), é um método relativamente novo, que pode produzir bolhas de diâmetro em uma escala de 10 a 180 µm.

A Tabela 4 mostra diversos processos, inclusive vários processos de flotação, que objetivam a geração de bolhas:

Tabela 4 – Processos de flotação e sistemas de geração de bolhas (Luz *et al.*, 1995).

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

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

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

Para a maioria das aplicações eletroquímicas, a escolha do cátodo é muito mais fácil do que o ânodo, como ocorre a redução no cátodo e não são corrosivos para a maioria de metais. Na maioria de aplicações eletroquímicas, tais como na eletroflotação de emulsões do tipo óleo – água ou em efluentes orgânicos em geral, a reação catódica é a evolução de H_2 como subproduto. Uma ampla faixa de materiais para cátodos pode ser usada em tais aplicações, entre eles, aço doce e inoxidável, níquel e titânio. Cada um deles possui vantagens e desvantagens para um processo específico.

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

O ânodo deve ser seletivo para a reação desejada, a fim de maximizar a eficiência de corrente, e deve suportar uma baixa sobretensão de modo que a voltagem total da célula seja mantida baixa. Também é importante o tempo de vida dos ânodos. A sobretensão do ânodo é necessária devido à corrosão do catalisador ou perda da atividade catalítica, e esta necessidade seria considerada como um custo de operação do processo. A célula deve ser projetada com a facilidade para sua remoção (Jackson *et al.*, 2001).

CONCLUSÃO

A eletroflotação é sem dúvida uma técnica que propicia a purificação de efluentes com altos teores de óleo emulsificado. O baixo consumo energético, o tempo de processo reduzido e o tamanho das bolhas geradas são algumas das maiores vantagens quando comparado com outros métodos convencionais. Além do mais, a eletroflotação alcança eficiência de remoção em torno de 99% sem ser necessária a utilização de insumos para favorecer a precipitação de metais.

REFERÊNCIAS

- Burns, S. E.; Yiacoumi, S.; Tsouris, C. (1997). Microbubble Generation for Environmental and Industrial Separations. *Separation and Purification Technology*, 11: 221–232.
- Calvin, P. C. P. (1997). Electroflotation for Groundwater Decontamination. *Journal of Hazardous Materials*, 55:159–170.
- Cumming, I. W.; Holdich, R. G.; Smith, I. D. (1999). The Rejection of Oil Using an Asymmetric Metal Microfilter to Separate an Oil in Water Dispersion, *Water Research*, 33(17):3587–3594.
- Delgadillo, S. A. M. (1991). Tratamento Eletrolítico de Efluentes de Refinaria de Petróleo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – Universidade Estadual de Campinas-SP.

- El – Kayar, A.; Hussein, M.; Zatout, A. A.; Hosny, A. Y.; Amer, A. A. (1993). Removal of Oil from Stable Oil-Water Emulsion by Induced Air Flotation Technique. *Separations Technology*, 3: 25–31.
- Hosny, A. Y. (1996). Separation of Oil from Oil/Water Emulsions by Electroflotation Technique. *Filtration & Separation*, 6(1):9–17.
- Jackson, B.; Moran, S. (2001). Aplicação da Eletroquímica. Serviço Ativo da Eletroquímica - Projeto e Desenvolvimento de Processos Eletroquímicos – Chemical Engineering .
- Koren, J. P. K.; Syversen, U. (1995). State-of-the-Art Electroflocculation, *Filtration & Separation*, 32 (2):153-156.
- Luz, A. D.; Costa, L. S. N.; Possa, M. V.; Almeida, S. L. M. (1995). Tratamento de Minérios - Rio de Janeiro: CETEM/CNPq.
- Nahui, F. N. B.; Nascimento, M. R. (2002). Remoção de Óleo por Eletroflotação. Anais do XIX ENTMMME - Recife-PE.
- Nahui, F. N. B.; Nascimento, M. R.; Cavalcanti, E. B.; Vilar, E. O. (2008). Electroflotation of Emulsified Oil in Industrial Wastes Evaluated with a Full Factorial Design. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 25(03):435–442.
- Nascimento, M. R. (2003). A Utilização da Eletroflotação como Alternativa na Remoção de Óleos Emulsificados em Efluentes da Indústria de Petróleo. Dissertação de Mestrado apresentada junto ao Departamento de Mineração e Geologia – Universidade Federal de Campina Grande-PB
- Pal, R. (1996). Anomalous Effects in the Flow Behaviour of Oil-in-Water Emulsions. *The Chemical Engineering Journal*, 63:195-199.
- Pletcher, D., Walsh, F. C. (2003). *Industrial Electrochemistry*, 2ª Edição. Ed. Chapman & Hall.
- Rodrigues, R. T. (1999). Tratamento de Águas Oleosas de Plataformas Marítimas por Flotação por Gás Dissolvido. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Rubach, S.; Saur, I. F. (1997). Onshore Testing of Produced Water by Electroflocculation. *Filtration & Separation*, 34:877–882.
- Silva, A. N. C.; Souza, I. B.; Filho, O. B. (2001). Aplicação de Processo Eletrolítico na Remoção de Matéria Orgânica e de Corantes de Efluentes Industriais. Anais do VI SHMMT/XVIII ENTMMME - Rio de Janeiro-RJ.