

2

Efluentes oleosos e principais tratamentos

Água oleosa é um termo genérico usado para descrever todas as águas que apresentam quantidades variáveis de óleos e de graxas, além de uma variedade de outros materiais em suspensão, que podem incluir areia, terra, argila e outros, e uma gama de substâncias coloidais e dissolvidas, tais como: detergentes, sais, metais pesados, etc. Para que sejam atendidos os padrões ambientais de descarte e/ou as características necessárias para o reuso da água, o tratamento de uma água oleosa pode se tornar uma operação complexa e dependente de processos altamente eficientes.

O termo óleo e graxas (OG) aplica-se à grande variedade de substâncias orgânicas que são extraídas das soluções ou suspensões aquosas por hexano ou triclorofluoreto (Freon). Hidrocarbonetos, ésteres, óleo, gorduras, ceras e ácidos orgânicos de cadeia longa são os principais materiais que são dissolvidos por esses solventes. Classificam-se juntamente aos óleos e graxas algumas substâncias denominadas sólidos flutuantes ou espuma e outros materiais cuja densidade é inferior à da água [4].

2.1

Emulsão

Uma emulsão é uma dispersão de um líquido imiscível dentro de outro através do uso de um reagente químico que reduz a tensão interfacial entre os dois líquidos para alcançar a estabilidade. Comumente, este reagente consiste em uma molécula anfifílica que contém grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. No caso de emulsões de óleo na água (O/W), o reagente é freqüentemente um óleo mineral. Como resultado da adsorção deste reagente, as gotículas de óleo têm uma carga neta na superfície, a qual causa forças de repulsão entre elas. Essas forças de repulsão entre as gotas produzem a estabilidade da emulsão. Como consequência do pequeno tamanho das gotículas, se produz uma dispersão delas no sistema. Macroscopicamente a emulsão parece ser um líquido homogêneo, mesmo que a mistura seja realmente um sistema heterogêneo [5]. Por sua vez, uma emulsão é composta por inúmeras micelas, que são as unidades básicas que compõem esse sistema.

A propriedade física mais importante de uma emulsão é provavelmente sua estabilidade. O tempo necessário para ocorrer a separação de fases (desestabilização) varia de poucos segundos até vários anos, dependendo da formulação da emulsão e das condições de preparação da mesma. Para preparar emulsões razoavelmente estáveis é necessária presença de um terceiro componente - um agente emulsionante [6]. Por sua vez, o agente emulsionante deve possuir uma região hidrofóbica, isto é, uma região apolar, (hidrocarbonetos que apresenta repulsão pela água e atração pelo óleo), e uma região hidrofílica (uma função orgânica iônica que, ao contrário, apresenta atração pela água e repulsão pelo óleo), de forma que a mesma seja capaz de formar uma ponte estável entre as fases óleo (apolar) e água (polar), unindo-as de forma íntima e estável. Nas figuras 2.1 e 2.2 mostram-se a formação da emulsão (estabilidade do sistema água- óleo), e a formação da micela (direita) o qual é essencial no processo de estabilização.



Figura 2.1: Típica representação da emulsão.

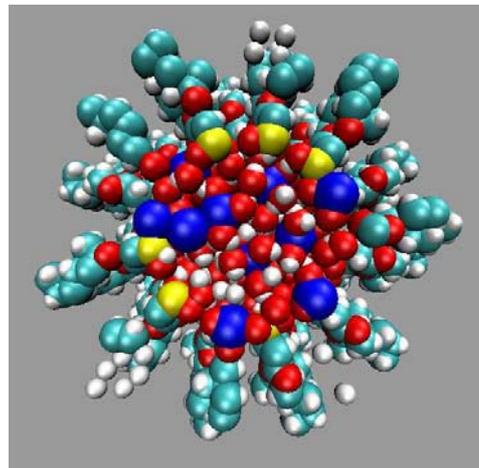


Figura 2.2: Formação de Micela.

Quando se pensa em separar o óleo presente em uma água oleosa é importante lembrar que não basta retirar apenas o óleo livre, uma vez que também é indispensável a remoção do óleo que está emulsionado no meio. O tratamento usual para estes poluentes é a desestabilização química seguido de uma reação de precipitação, chamado de coagulação convencional. Este método gera uma grande quantidade de lodo e problemas de disposição [7].

2.2

Efluentes oleosos e principais parâmetros de caracterização.

Von Sperling [8] cita que a qualidade da água química pode ser definida por meio dos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, acidez, dureza, ferro e manganês, cloretos, fósforo, oxigênio dissolvido, matéria orgânica e micropoluentes orgânicos, porém a capacidade da água transmitir doenças pode ser

avaliada de forma indireta, por meio de organismos indicadores de contaminação fecal, pertencentes ao grupo de coliformes.

De acordo com o CONAMA N°20/Art.21, o teor de óleos e graxas em efluentes não deve exceder 20 mg/l.

A seguir, serão apresentados uma breve descrição dos parâmetros que serão avaliados neste trabalho, tais como: Turbidez, DQO e Potencial de hidrogênio.

A turbidez representa o grau de interferência com a passagem da luz através da água, conferindo uma aparência turva à mesma. Unidade usual de medida: NTU (unidade de turbidez nefelométrica). Nas águas residuais industriais, é um parâmetro indicativo com relação ao material coloidal presente. Nos esgotos domésticos, a turbidez não é usada como forma de controle do esgoto bruto, mas pode ser medida para caracterizar a eficiência do tratamento secundário, uma vez que pode ser relacionada à concentração dos sólidos em suspensão [9].

A demanda química de oxigênio (DQO) pode ser definida como a quantidade de oxigênio requerida para a oxidação da matéria orgânica presente num efluente, através de um agente químico. A DQO mede o consumo de oxigênio ocorrido durante a oxidação química da matéria orgânica. O valor obtido é uma indicação indireta do teor de matéria orgânica presente. Essa oxidação obtida é uma indicação a partir de um oxidante forte (dicromato de potássio) em meio ácido (H_2SO_4), sendo resultado final desta oxidação o dióxido de carbono e a água. Braile & Cavalcanti [10] citam que a quantidade da matéria orgânica obtida por meio da DQO é sobremaneira importante, pois determina os despejos que contenham substâncias tóxicas à vida. Mesmo que a DQO não seja um componente específico, ele é considerado um poluente convencional e tem sido amplamente usado por muitas agências reguladoras no mundo para medir a eficiência no tratamento de águas; é também um indicador do grau de poluição no efluente e no impacto das descargas destes nos corpos de água.

O pH indica o caráter ácido ou básico dos efluentes. Nos tratamentos de efluentes o pH é um parâmetro para o controle do processo [11].

Segundo Tchobanoglous et al. [12], a faixa de concentração adequada para a existência de vida é muito estreita, tipicamente entre 6 e 9. Concentrações fora da faixa determinada de íon H^+ são difíceis de serem tratados por métodos biológicos.

Os organismos aquáticos estão adaptados às condições de naturalidade. Caso ocorra alterações bruscas do pH de uma água, pode acarretar o desaparecimento dos seres presentes na mesma [13].

2.3

Tratamentos tradicionais nos efluentes oleosos

Existem diversos tipos de tratamento que geralmente são classificados como primários, secundários e terciários ou de polimento. O tratamento primário consiste no uso de separadores gravitacionais. O tratamento secundário ou intermediário engloba os processos de neutralização, coagulação química seguida por sedimentação, e também os processos de filtração e flotação. O tratamento terciário ou final pode ser de natureza química, física ou biológica. Nesta categoria incluem-se o uso de lodos ativados, lagoas aeradas, filtros biológicos, lagoas de estabilização, torres de oxidação, filtração, adsorção em carvão ativo e osmose reversa [1].

Para o caso mais geral as águas oleosas contêm óleo livre e óleo emulsionado; o processo de tratamento da água oleosa usualmente deve compreender: os métodos físicos e tratamentos físico - químicos.

Os métodos físicos incluem esquentamento, centrifugação, filtração, ultrafiltração e processos de membranas. A ultrafiltração e processos de membranas têm sido ativamente usados [14, 15]. Estes processos são baseados no fluxo das moléculas e partículas maiores aos poros delas.

Apesar da decantação ainda ser o processo de separação mais difundida nos métodos físicos, ela vem perdendo rapidamente a sua importância uma vez que não atende aos requisitos ambientais de separação da parcela de óleo emulsionado, sendo recomendada apenas para a separação da parcela de óleo livre. Na decantação, a água oleosa é recolhida em um tanque, onde as fases da água e do óleo ficam em repouso, ou pelo menos sem agitação, durante o tempo necessário para que elas sejam completamente separadas apenas pela ação da força da gravidade. O óleo, por ser mais leve do que a água se acumula na superfície, enquanto a fase aquosa mais pesada decanta ao fundo do equipamento. A velocidade do processo de separação é diretamente proporcional à diferença entre as densidades do óleo e da água. Para referência, a tabela 2.1, apresenta as densidades relativas da água e de alguns óleos usualmente presentes numa emulsão.

Já no caso do tratamento físico-químico, Como citado anteriormente, as etapas de quebra da emulsão e de coagulação/floculação das gotículas de óleo são promovidas pela adição à água de um agente químico cujas características específicas dependem do tipo de óleo que está sendo tratado e do surfatante que existe no meio. Este agente que pode ser um eletrólito catiônico ou aniônico, composto por sais ou por substâncias orgânicas polivalentes, atua deslocando e anulando eletricamente as moléculas de surfatante que estão junto à superfície da gotícula de óleo, deixando o caminho livre para a formação de uma fase

Tabela 2.1: Densidades dos principais óleos presentes numa emulsão, em gr/cm³

| Componente | Densidade | Componente | Densidade |
|--------------|-----------|------------|-----------|
| Água | 1,00 | Petróleo | 0,87 |
| Óleo Vegetal | 0,93 | Querosene | 0,87 |
| Óleo Mineral | 0,91 | Benzina | 0,74 |
| Parafina | 0,89 | Gasolina | 0,73 |

de óleo livre (alguns agentes químicos vão ainda além, promovendo também a aglutinação de várias gotículas de óleo). Mesmo que outros coagulantes estejam em desenvolvimento, sais férricos e de alumínio são ainda os mais usados como agentes de desestabilização. Uma vez que as fases óleo e água estejam estratificadas, resta apenas a separação de uma fase da outra. Para o óleo livre, essa separação pode ser feita através de processos de decantação, hidrociclonação, centrifugação ou flotação, os quais se baseiam na diferença entre as densidades das fases.

Na flotação adiciona-se à água oleosa uma grande quantidade de minúsculas bolhas de um gás (geralmente ar), dos quais, pela natureza hidrofóbica do óleo, se aderem às gotículas de óleo de forma firme e estável. Com isso, acontece a formação de um sistema óleo-gás com densidade muito inferior à da água, independente de ter havido a adição de um agente químico para desestabilizar a emulsão. Como aqui a velocidade de separação também é diretamente proporcional à diferença entre as densidades das fases, o sistema óleo-gás formado tende a se deslocar para a superfície do líquido com muito mais rapidez e eficiência, onde se acumula e de onde pode ser removido com facilidade.

2.4

Tratamentos não tradicionais nos efluentes oleosos

Muitos trabalhos foram feitos com o objetivo de desenvolver novos processos para o tratamento destes efluentes, seguido da descoberta de novos materiais tais como resinas poliméricas [16], e o uso de argilas adsorventes [17]; neste contexto os tratamentos eletrolíticos, também tem sido aplicados para o tratamento das águas oleosas.

2.4.1

Tratamentos Eletrolíticos

Vários são os nomes associados aos processos eletrolíticos sendo eletroflotação, eletrofloculação, eletrodecantação e eletrocoagulação os mais freqüentemente encontrados.

Tecnicamente, trata-se de um sistema em que há aplicação de uma diferença de potencial entre um conjunto de placas (eletrodos) dispostas paralelamente e intercaladas, que se encontram completamente submersas no efluente a ser tratado.

Processos eletroquímicos para o tratamento de efluentes são descritos na literatura desde 1903; através dos anos, sistemas na escala piloto foram construídos e testados na indústria [18]. Desde essa data os métodos eletroquímicos para a desmulsificação de efluentes foram centro de pesquisa e de desenvolvimento [19–22].

Em geral, a eletrodeposição é efetiva para a recuperação de metais pesados, e a coagulação eletroquímica é amplamente aplicável para remoção de íons, cátions e ânions, e desmulsificação; a eletroflotação compreende a geração eletrolítica de bolhas que se pode usar para a remoção de efluentes, tais como, lodos e partículas finas, e levá-las para o topo da solução. Assim, no processo de coagulação química, é comum a adição de sais de metal hidrolisado (de Fe^{+3} ou Al^{+3}) enquanto que na eletrocoagulação envolve a geração in situ de coagulantes, pela oxidação eletrolítica dos anodos (ferro ou alumínio) [3].

2.5

Eletrocoagulação, (EC)

A eletrocoagulação vem ressurgindo como uma alternativa bastante promissória no tratamento de efluentes provenientes de diversos setores da cadeia produtiva, tais como esgoto [23], água subterrânea [24], metal pesado [25], radioativo [26], alimentos [27], petroquímica [28, 29], têxtil [30], restaurante [31], lavanderias [32] e indústria de papel e celulose [33, 34].

Todos os reatores da eletrocoagulação são células eletroquímicas; tais reatores consistem em um arranjo de eletrodos em contato com água poluída, o qual requer a aplicação de um diferencial de potencial através dos eletrodos para a produção in situ de coagulante. Os requerimentos de potencial podem ser deduzidos desde os reatores de meia célula que acontecem em cada eletrodo. Muitas pesquisas sobre desenho e arranjo de eletrodos foram reportados: eletrodos bipolares de alumínio [35], eletrodos de malhas [36], eletrodos de anéis de aço bipolares [37], assim como platôs simples de eletrodos [35, 38, 39]. Vários tipos de materiais foram reportados tais como alumínio, ferro, Aço inoxidável e

platina. O material usado determina o tipo de coagulante produzido. A Teoria da eletrocoagulação foi discutida por vários autores; é geralmente aceitado que o processo de EC envolve três estágios sucessivos:

1. Formação de coagulante pela oxidação eletrolítica dos anodos de sacrifício.
2. Desestabilização dos poluentes, partículas suspensas, e quebra de emulsões.
3. Agregação da fase estabilizada para formar flóculos.

Os mecanismos de desestabilização dos contaminantes, partículas suspensas e quebra de emulsões é descrito por várias etapas e podem-se resumir:

1. Compreensão da dupla camada elétrica que rodeia as espécies carregadas, a qual é conseguida pelas interações dos íons gerados na dissolução dos eletrodos de sacrifício, devido à passagem de corrente através da solução.
2. A neutralização de cargas das espécies iônicas presentes na solução é causada pelos contra-íons produzidos na dissolução eletroquímica dos eletrodos de sacrifício. Estes contra-íons reduzem a repulsão eletrostática interpartícula, de maneira que predominam as forças atrativas de Van der Waals, provocando a coagulação.
3. Formação de flóculos, o qual forma um lodo cobertor que se junta as partículas coloidais que não foram complexadas.

Na figura 2.3 mostra-se a complexidade na eletrocoagulação e os principais fenômenos que acontecem no processo, tais como: flotação, coagulação e precipitação.

2.5.1

Comparação entre Coagulação e Eletrocoagulação

A eletrocoagulação tem sido comparada com a coagulação química, ressaltando principalmente sua eficiência e vantagens. Na dosagem química, o coagulante é agregado como um sal que se dissocia na solução, como cátions de alumínio ou ferro hidrolisados, (e associação de ânions), determinando a especiação da solução e pH, assim, adição de sulfato de alumínio acidifica a solução. Contrariamente o alumínio gerado pela eletrocoagulação não tem a associação de sais iônicos e, portanto, se obtém um pH estabilizado na faixa alcalina [40]. Alguns pesquisadores têm dito que os mecanismos de coagulação na dosagem química e eletroquímica são muito similares, mas ainda

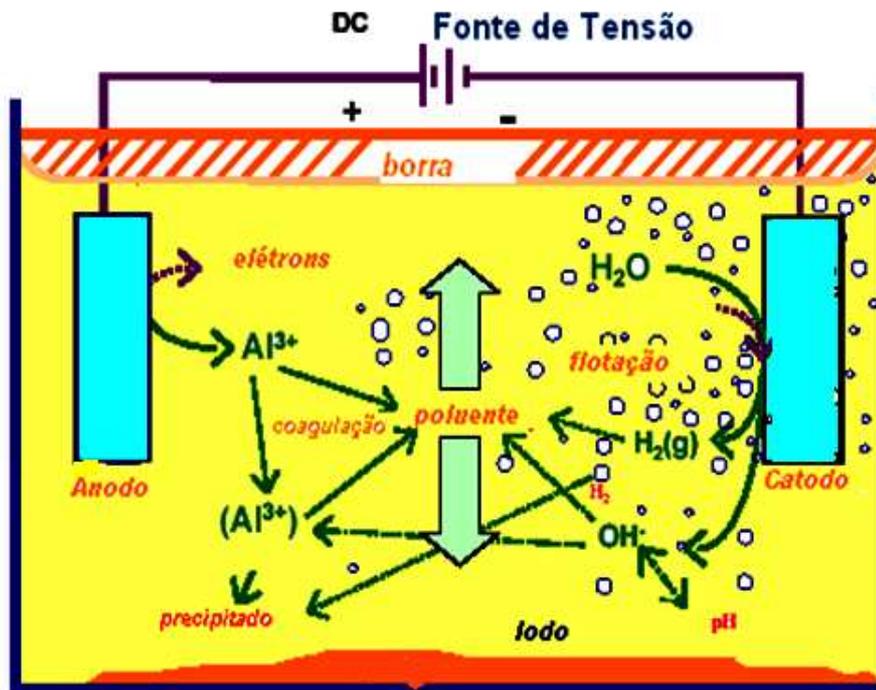


Figura 2.3: Principais Fenômenos na Eletrocoagulação

não se tem evidência experimental que respalde esta afirmação. Cañizares et al. [3] fizeram uma comparação na especificação destas duas tecnologias para processos contínuos e não contínuos, mostrando que para processos contínuos basicamente se obtém a mesma especificação e possui diferenças mais significativas para os processos não contínuos .

As principais vantagens apresentadas por este sistema (EC) e que justificam as pesquisas nesta área, são [41]:

1. Pequenas partículas coloidais carregadas podem ser removidas, uma vez que elas podem se deslizar com maior facilidade do que as outras de maior tamanho num campo elétrico, o que facilita a coagulação; além disso essa movimentação evita a necessidade da agitação mecânica o qual (se fosse não controlável) poderia destruir os precipitados já formados.
2. A quantidade de químicos requeridos é muito menor (1/10).
3. Pequenas quantidades de lodos são produzidos devido ao maior conteúdo de sólidos secos; por exemplo, a adição convencional de cloreto férrico seguida de oxido de cálcio ou hidróxido de sódio, que produz até 30 litros de lodo por cada litro de óleo removido. Nesse caso o lodo produzido no processo eletrolítico é mais hidrofóbico, o qual deixa resíduos mais compactos, e com menor tempo de decantação.

4. A remoção da matéria orgânica (inclusive orgânicos não biodegradáveis) é mais efetiva, facilitando o tratamento biológico.
5. A dosagem de coagulante, assim como o requerimento de sobrepotenciais, podem ser facilmente calculados e controlados.
6. O processo é viável para pequenas estações de tratamento de águas.
7. É observado um aumento do pH, o qual permite a remoção de íons de metais pesados por precipitação de hidróxidos, ou pela adsorção dentro dos flocos ou precipitados.
8. Usualmente o controle de pH não é necessário.
9. Alta eficiência de corrente (90%), podem se alcançar em sistemas bem projetados.
10. Se requer menor tempo de contato.
11. O custo de operação é muito menor comparado com a maioria das tecnologias convencionais .

2.6

Processos híbridos

Algumas vezes é necessário o uso de dois ou mais métodos de tratamento, processos híbridos, para assegurar a eficiência no tratamento das águas residuais. A tecnologia da EC pode ser realizada dentro de sistemas de tratamento de águas incluindo separação de membranas, osmose reversa, eletrofiltração, separação de lodos, termo oxidação e outras tecnologias convencionais para conseguir a recuperação de partículas finas e íons metálicos desde os efluentes. Pouet & Grasmick [42] reportaram o uso da EC com a Flotação por Ar Dissolvido (FAD) para o tratamento de águas residuais urbanas. O tratamento de águas residuais da indústria têxtil, combinando oxidação eletroquímica, coagulação e lodos ativados foi reportado por Lin & Peng [43].

McKay Creek Technologies Ltd [44], desenvolveu e patenteou um processo para o tratamento industrial de efluentes. O processo consegue remover uma boa parte dos contaminantes do efluente. Atualmente se processam 40 litros por minuto na estação de tratamento localizada no norte de Vancouver, (Vancouver Shipyards) do efluente oleoso das operações marinhas, proveniente de Washington Marine Group's, sendo o processo altamente efetivo (figura 2.4).

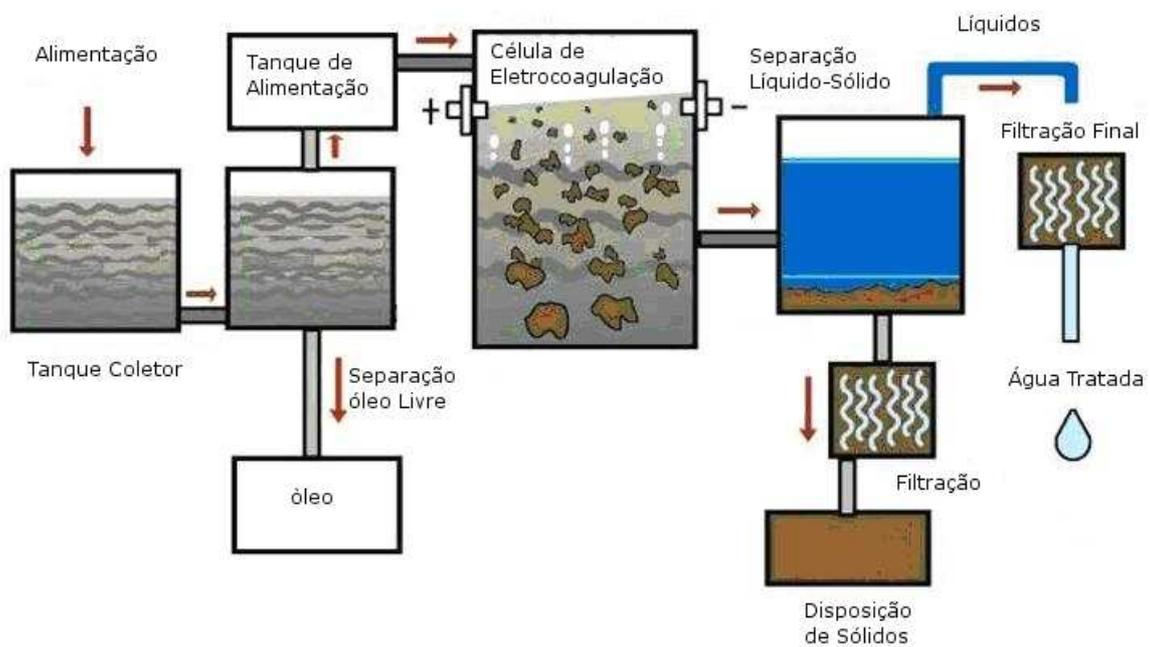


Figura 2.4: A eletrocoagulação dentro dos Processos híbridos, [44]