

Referências Bibliográficas

- [1] BARBOZA, J.. **Impactos Ambientais do refino de Petróleo**. Interciência, Rio de Janeiro - Brasil, 2005.
- [2] CHEN-LU, Y.. **Electrochemical coagulation for oily water demulsification**. Separation and Purification Technology, 54:388–395, 2007.
- [3] CAÑIZARES, P.. **Break-up of oil-in water emulsions by electrochemical techniques**. Journal of Hazardous Materials, 145:233–240, 2007.
- [4] JORDÃO, E.; PESSÔA, C.. **Tratamento de esgotos domésticos**. ABES, 1995.
- [5] DICKINSON, E.. **Interfacial Interactions and the stability of oil - in water emulsions**. Pure and Applied sciences, 64:1721–1724, 1992.
- [6] SHAW, D.. **Intruccion a la química de superficies y coloides**. Alhambra, Madrid, 1970.
- [7] IBAÑES, J. G.; TAKIMOTO, M. M. ; OTHERS. **Electrochemical coagulation for oily water demulsification**. Separation and Purification Technology, 54:388–395, 1995.
- [8] SPERLING, M. V.. **Princípios Básicos do Tratamento de esgotos-Princípios de tratamento Biológico de águas Residuárias**, volumen 2. Desa-UFMG, Belo Horizonte, 1996. URL: http://www.TeAra.govt.nz/NewZealanders/MaoriNew_Zealanders/WhenWasNewZealandFirstSettled/en.
- [9] MEES, J.. **Tratamento de Resíduos Líquidos I**, volumen 1. On line, Paraná, 2006. URL: <http://www.md.utfpr.edu.br/Intranet/professores/adm/download/apostilas/131204.pdf>.
- [10] BRAILE, P.; CAVALCANTI, J.. **Manual de tratamento e águas residuárias industriais**. CETESB, São Paulo, 1993.
- [11] GIORGANO, G.. **Tratamento e controle de efluentes Industriais**, volumen 1. On line, Mato Grosso, 1999. URL: <http://www.ufmt.br/cursos/resliq/ApostEI20041ABESMatogrossoUFMT2.pdf>.

- [12] TCHOBANOGLIOUS, G.; BURTON, F. L. ; STENSEL, D. H.. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse** Metcalf and Eddy, Inc. McGraw-Hill, Boston, 2003.
- [13] DESIRIO, J.. **Introdução ao controle da poluição ambiental**. Signus, São Paulo, 2000.
- [14] GRY, M.; KARAKULSKI, K. ; MORAWKI, A. W.. **Purification of oily wastewater by hybrid uf/md**. Water Research, 35:3665–3669, 2001.
- [15] UM, S.; YOON, M. ; OTHERS. **Flux enhancement with gas injection in crossflow ultrafiltration of oily**. Water Research, 35:4095–4101, 2001.
- [16] QUEIROS, Y.; OTHERS. **Materiais poliméricos para tratamento de águas oleosas: Utilização, saturação e regeneração**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, 16:224–229, 2006.
- [17] SILVA, A.; OTHERS. **Uso de argilas organofílicas na purificação de efluentes oleosos**. In: 17 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, PR, p. 2590–2601, 2006.
- [18] M. H. WEINTRAMB, R.; OTHERS. **Development of electrolytic treatment of oily wastewater**. Environmental Progress, 2:32–37, 1983.
- [19] CHEN, G.; CHEN, P.. **Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater**. Environmental Engineering, 9:858–863, 2000.
- [20] SANCHEZ-CALVO, L.; CAMES, M. ; OTHERS. **An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil waste of waste of high cdo**. Environmental Engineering, 1:57–65, 2003.
- [21] MOSTAFA, N.; TRI, M.. **Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment: optimization of the operation conditions**. Desalination, 161:115–121, 2004.
- [22] XU, X.; ZHO, X.. **Treatment of refractory oily wastewater by electrocoagulation process**. Chemosphere, 56:889–894, 2004.
- [23] FIGUEIREDO, R.; P.S. NETO ; OTHERS. **Tratamento de esgotos**. Bio., 5:59–63, 1973.
- [24] PONN, C. P.. **Electroflotation for groundwater decontaminations**. Journal Hazardous Materials, 35:159–170, 1997.

- [25] TOREM, M.; CUNHA, F. ; CASQUEIRA, R.. Remoção de metais tóxicos e pesados por eletroflotação. *saneamento ambiental*. Saneamento Ambiental, 85:46–51, 2002.
- [26] ILL'IN, V.; KOLESNIKOV, V.. Electroflotation purification of radioactive waste waters. *At Energy*, 91:551–554, 2001.
- [27] ANGELIS, D.. Eletrolise de resíduos polidores. efluente industrial liofilizadora de condimentos. *Química Nova*, 21:551–554, 1998.
- [28] ALEGRE, R. M.; DELGADILLO, S.. Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo-parte i. *DEA/SABESP*, 171:9–13, 1993.
- [29] DIMOGLO, A.; AKBULUT, H. ; OTHERS. Petrochemical wastewater treatment by means of clean electrochemical technologies. *Clean Technol, Environ. Policy*, 6:288–295, 2004.
- [30] KOBYA, M.; HIZ, H. ; OTHERS. Treatment of potato chips manufacturing wasterwater by electrocoagulation. *desalination*, 190:201–211, 2006.
- [31] CHEN, X.; CHEN, G. ; YUE, P.. Separation of pollutants from restaurant wasterwater by electrocoagulation. *Separation Purification Technology*, 19:65–76, 2000.
- [32] GE, J.; QU, J. ; OTHERS. New bipolar eletrocoagulation-eletroflotation process for the treatment of laundry wastewater. *Separation and Purfication techonology*, 36:33–39, 2004.
- [33] LEITÃO, R.. Avaliação do processo eletrolítico para remoção de cor devida a lignina. Dissertação de Mestrado, Department of Engineering,São carlos, Universidade de são Paulo, 1991.
- [34] BUZZINI, A.. Avaliação preliminar de um sistema de eletroflotação para remoção de cor de indústria de papel e celulosa. Dissertação de Mestrado, Department of Engineering,São Carlos, Universidade de são Paulo, 1995.
- [35] MAMERI, N.. Deflouridation of septentrional sahara water of north africa by electrocoagulation process using bipolar electrodes. *Water Research*, 32:1604–1612, 1998.
- [36] MATTESON, M.. Electrocoagulation and separation of suspensions of ultrafine particles. *colloids and surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, 104:101–109, 1995.

- [37] OGUTVEREN, U.; GOENEN, N. ; KOPARAL, S.. Removal of dye stuffs wastewater: Electrocoagulation of acilan blau using soluble anode. *Environmental Science and Health*, 5:1237–1247, 1992.
- [38] VIK, E.; CARLSON, D. ; OTHERS. Electrocoagulation of potable water. *Water Research*, 11:1355–1360, 1984.
- [39] HOLT, P.; BARTON, G. ; MITCHELL, C.. The role current in determining pollutant removal in a batch electrocoagulation reactor. In: 6TH WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING. CONFERENCE MEDIA CD, MELBOURNE, AUSTRALIA, 2001.
- [40] KOPARAL, A.; OGUTVEREN, U.. Removal of nitrate from waste by electroreduction and electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, 89:83–94, 2002.
- [41] RAJESHWAR, K.; IBANEZ, J.. *Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic press, San Diego, 1997.
- [42] POUET, M.; A.GRASMICK. Urban wasterwater treatment by electrocoagulation and flotation. *Water science and Technology*, 31:275–283, 1995.
- [43] LIN, S. H.; PENG, C. F.. Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge. *Water research*, 30:587–592, 1996.
- [44] TECHNOLOGIES, M. C.. Taking the waste out of wastewater. <http://www.mckaycreek.com/intro.htm>, 2008.
- [45] PARGA, J.; COCKE, D. ; OTHERS. Arsenic removal by ec tecnologia in the comarca lagunera méxico. *Arsenic Metallurgy*, 56:227–239, 2005.
- [46] MORKOVSKY, Y.; GOMEZ, P. ; OTHERS. Fundamentals, present and future perspectives of electrocuagulation. *Journal of Hazardous materials*, 114:119–210, 2004.
- [47] SCOTT, K.. *Eletrochemical processes for clean technology*. The Royal Society of Chemestry, Cambridge, UK, 1995.
- [48] CHEN, X.; CHEN, G. ; YUE, P. L.. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. *Chemical Engineering Science*, 57:2449–2455, 2002.

- [49] HENN, L.. **Remoção de sólidos em suspensão de efluente da indústria de papel por eletroflotação.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia química, Área de concentração Ciência e tecnologia de materiais, Campinas, São Paulo, 2006.
- [50] KUMAR, P.; CHAUDHARI, S. ; OTHERS. **Removal of arsenic from water by electrocoagulation.** Chemosphere, 55:1245–1252, 2004.
- [51] ADHOUM, N.; MONSUR, L. ; OTHERS. **Treatment of electroplating wastewater containing Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} by electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials., 112:207–213, 2004.
- [52] CHEN, G.; CHEN, P.. **Separation of pollutants from restaurant wastewater and by electrocoagulation.** Separation Purification Technology, 19:65–76, 2000.
- [53] HOLT, P.. **Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process.** Tese de Doutorado, Faculty of Engineering, Sydney University, Australia, 2003.
- [54] DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. ; KASIRI, M.. **Decolorization of dye solution containing acid red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections.** Journal of Hazardous Materials., 112:55–62, 2004.
- [55] MOLLAH, M.; MORKOVSKY, P. ; OTHERS. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation.** Journal of Hazardous Materials, 114:119–210, 2004.
- [56] MORENO-CASILLAS, H. A.; L. COCKE, D. ; OTHERS. **Electrocoagulation mechanism for CrO removal.** Separation and Purification Technology, 56:204–211, 2007.
- [57] CRESPILO, F. N.; SANTANA, C. ; REZENDE, M.. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação.** Química Nova, 27:387–392, 2004.
- [58] JIANG, J.-Q.. **Laboratory study of electro-coagulation for water treatment.** Water research, 36:4046–4078, 2002.
- [59] HEMKEMEIER, M.. **Estudo do tratamento eletrolítico aplicado a efluente líquido de abatedouro avícola.** Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

- [60] HUANG, D.. **Electrocoagulation for removal of silica nano-particles from chemical-mechanical-planarization wastewater.** Colloid Surface : Physicochemical Engineering Aspects, 254:81–89, 2005.
- [61] MODIRSHALA, N.; BEHNAJADY, M. ; KOOSHAIAN, S.. **Investigation of the effect of different electrode of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation.** Dyes Pigm, 2:249–257, 2007.
- [62] GOLDER, A.; HRIDAYA, N. ; OTHERS. **Electrocoagulation of methylene blue and eosin yellowish using mild steel electrodes.** journal of Hazardous Materials., 127:134–140, 2005.
- [63] GAO, P.; CHEN, X. ; OTHERS. **Removal of chromium (vi) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter.** Purification Technology, 43:117–123, 2005.
- [64] NOVIKOVA, S.; AMD E.Y. SOKOL, T. S.. **Purification of effluents from the production of synthetic detergents by electrocoagulation.** Water chemistry and technology, 4:353–357, 1982.
- [65] OSIPENKO, V.; POGORELYI, P.. **Electrocoagulation neutralization of chromium containing effluent.** metallurgist. English translation of Metallurg, 21:9–10, 1977.
- [66] DONINI, J.; KAN, J. ; OTHERS. **The operating cost of electrocuagulation.** Canadian Journal of Chemical Engineering, 72:1007–1012, 1994.
- [67] JIAQIAN, J.. **An anodic passivation of electrocoagulator in the process of water treatment.** Water Treatment, 3:344–352, 1988.
- [68] L.P. VELIKAYA; BATURIN, A.. **Influence of ionic composition of lubricatingcooling liquids on dissolution of an aluminum anode in the process of electrocoagulation.** Soviet Journal of Water Chemistry and Technology, 5:262–264, 1983.
- [69] MOUEDHEN, G.; FEKI, M. ; OTHERS. **Behavior of aluminun eletrodes in electrocoagulation process.** Journal of Hazardous Materials, 150:124–135, 2008.
- [70] HOLT, P. K.; BARTON, G. ; MITCHELI, C.. **The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology.** Chemosphere, 59:355–367, 2005.
- [71] INC, Z.-M.. **Manual de operações para a medição do potencial zeta: Zeta-meter system 3.0.** www.zeta-meter.com, 2004.

- [72] KOBAYASHI, M.; BAYRAMOGLU, M. ; EYVAZ, M.. **Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections.** Journal of Hazardous Materials, 147:311–318, 2007.
- [73] DANESHVAR, N.; SORKHABI, A. ; A.TIZPAR. **Decolorization of orange ii by electrocoagulation method.** Separation Purification Technology., 31:153–162, 2004.
- [74] GUTIÉRREZ, A.. **Electrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, PUC-RIO, 2008.
- [75] HOSNY, A.. **Separating oil-water emulsions by electroflotation technique.** Separations Technology, 6:9–17, 1996.
- [76] ASSELIN, M.; DROGUI, P. ; OTHERS. **Organics removal in oily bilgewater by electrocoagulation process.** journal of Hazardous Materials, 151:446–455, 2008.
- [77] DEN, W.; HUANG, C.. **Electrocoagulation for removal of silica nanoparticles from chemical-mechanical-planarization wastewater.** Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 254:81–89, 2005.
- [78] MODIRSHAHLA, N.; BEHNAJADY, M. ; KOOSHAIAN, S.. **Investigation of the effect of the different electrode connection on the removal efficiency of tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation.** journal of Hazardous Materials, 154:778–786, 2008.
- [79] BASTOS, G. F.. **Eletrocoagulação de efluentes de uma indústria de laticínios em reator contínuo.** Dissertação de Mestrado, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Rio de Janeiro, PUC-RIO, 2000.
- [80] ASSOCIATION, A. P. H.. **Standard methods for the examination of water and wastewater,.** APHA, WPCF, 14:66–78, 1975.

Sumário das notações

Notações alfanuméricas

F	Constante de Faraday, 96500 C mol^{-1} .
n	Número de elétrons.
R	Constante dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.
T	Temperatura, K.
E	potencial suministrado à célula, V.
E_0	potencial de equilíbrio, V.
I	corrente elétrica, A.
A_{anodo}	área total dos ânodos, m^2 .
C_F	Densidade de carga, F/m^3 .
t	tempo de aplicação da corrente, s.
m_{ele}	quantidade de máxima do eletrodo consumida, g.
M	Massa molar do elemento predominante no eletrodo, g/mol.
z	Número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do ânodo.
C_p	capacidade calorífica da solução, J/K.
d_e	Distância entre os eletrodos, mm.
C_{op}	custo de operação, $\text{R\$/m}^3$.
a	custo de energia, $\text{R\$/kWh}$.
C_{energ}	consumo de energia, $\text{kWh/m}_{efluente}^3$.
b	custo mássico da placa, $\text{R\$/kg}_{eletrodo}$.
$C_{eletrodo}$	consumo do eletrodo, $\text{kg/m}_{efluente}^3$.
U_0	Potencial aplicado ao sistema, V.
k	condutividade, mho/m.
[óleo]	Concentração do óleo, g/l.
[surfatante]	Concentração de surfatante, oleato de sódio, g/l.
[NaCl]	Concentração de cloreto de sódio, g/l.

Símbolos Gregos

δ	densidade de corrente, A/m ² .
$\eta_{a,a}$	sobrepotencial de ativação no ânodo, V.
$\eta_{a,c}$	sobrepotencial de ativação no catodo, V.
$\eta_{p,a}$	sobrepotencial de passivação no ânodo, V.
$ \eta_{c,a} $	sobrepotencial de concentração no ânodo, V.
$ \eta_{c,c} $	sobrepotencial de concentração no catodo, V.

A

Método de determinação de demanda química de oxigênio (DQO) (Método Hatch [80])

A.1

Interferências:

Compostos alifáticos de cadeia linear, hidrocarbonetos aromáticos (como benzeno e tolueno) e piridina não fornecem uma boa oxidação. Os compostos de cadeia linear são mais efetivamente oxidados quando sulfato de prata é adicionado como catalisador, entretanto, o sulfato de prata reage com cloretos, brometos ou iodetos produzindo precipitados que são parcialmente oxidados pelo processo.

A oxidação e outras dificuldades causadas pela presença de cloretos na amostra, podem ser superadas pelo emprego de um método que consiste de uma técnica de complexação para eliminar os cloretos da reação. Isto é feito com a adição de sulfato mercúrico à amostra antes do refluxo. Desta maneira, o íon cloreto é retirado sob a forma de um complexo solúvel de cloreto mercúrico, que apresenta reatividade muito menor do que o íon cloreto.

Nitrogênio do nitrito exerce uma DQO de 1,14 mg por mg de N de nitrito. Para eliminar sua interferência ácido sulfâmico deve ser adicionado (na proporção de 10 mg para cada mg de N de nitrito presente) à solução de dicromato.

Amostras instáveis devem ser logo testadas e aquelas que contêm sólidos sedimentados devem ser homogeneizadas, de modo a permitir que a amostra seja representativa. Caso ocorra algum atraso antes da análise, a amostra deve ser conservada por acidificação com ácido sulfúrico (1 a 2 gotas para cada 20-30 mL de amostra). Resíduos com um alto valor de DQO devem ser submetidos a diluições iniciais em balões volumétricos com o objetivo de reduzir o erro devido a medida de pequenos volumes.

A.2

Material necessário:

- Reator Hach (modelo 45600) - consiste de um bloco construído em aço com perfurações para encaixe de 25 tubos de amostra. Este bloco é aque-

cido à temperatura de digestão, controlada através de um termostato, por um determinado tempo, controlado por um timer.

- Espectrofotômetro permite que a leitura de absorbância, após a etapa de digestão, seja feita no próprio tubo de amostra.
- Tubos de amostra Hach - tubos de vidro com tampa rosqueável apropriados para a digestão e leitura de absorbância.
- Pipetas volumétricas e Becker para o preparo e medição das soluções.

A.3

reagentes necessários

- Ftalato ácido de potássio $C_8H_5KO_4$
- Ácido Sulfúrico H_2SO_4
- Sulfato de Prata Ag_2SO_4
- Sulfato de Mercúrio $HgSO_4$
- Dicromato de Potássio $K_2Cr_2O_7$

A.4

Preparação de Reagentes

A.4.1

Solução padrão de ftalato ácido de potássio:

Dissolver 850 mg do ftalato ácido de potássio, previamente seco a 103oC por pelo menos 2 horas, em água destilada e completar o volume para 1000 mL. Esta solução corresponde a uma DQO teórica de 1000 ppm. Fazer diluições para se obter os seguintes padrões de DQO (ppm): 100, 200, 400, 500, 600, 800 e 1000.

A.4.2

Solução digestora para a faixa de DQO 0 - 1000 mg/L

Dissolver 10,216 g de $K_2Cr_2O_7$ (previamente seco a 103^{circ} |*mathrm*CoC por pelo menos 2 horas) em 500 mL de água destilada. Adicionar 167 mL (140 mL*) de H_2SO_4 concentrado e 33,3 g (83* g) de $HgSO_4$. Dissolver, à temperatura ambiente, e completar o volume para 1000 mL com água destilada. Cabe ressaltar que a quantidade de $HgSO_4$ adicionada nesta solução é suficiente para complexar uma concentração de cloretos de até 2000 mg/l (6000 mg/l). Para concentrações maiores, pode-se aumentar a quantidade de sulfato.

A.4.3

Solução catalítica

Dissolver 10,1196 g de Ag_2SO_4 em H_2SO_4 concentrado e completar o volume par 1000 mL com o ácido.

A.5

Procedimento

1. Preparo das amostras e do branco Quando necessário, as amostras são diluídas em balões volumétricos com água deionizada. São, então, pipetados 2 mL com pipeta automática ou volumétrica e adicionados aos tubos de DQO, tomando-se cuidado para que a amostra não escorra pelas paredes do tubo. As análises devem ser feitas em triplicata. Para o branco são utilizados 2 mL de água deionizada no lugar da amostra.
2. Etapa de digestão Em seguida são adicionados 1,2 mL da solução digestora e 2,8 mL da solução ácida, fechando-se hermeticamente os tubos e homogeneizando-os por sucessivas inversões. Como a mistura das soluções leva ao desprendimento de calor e aquecimento dos tubos, deve-se ter o cuidado de manuseá-los segurando-os somente pela tampa.. Os tubos são colocados no aparelho de digestão da Hach, previamente aquecido a uma temperatura de $150^{\circ}C$, e a função timer do aparelho é acionada para um tempo de 2 horas. Imediatamente após o término da digestão, os tubos são novamente homogeneizados por sucessivas inversões (novamente tomando-se cuidado e segurando os tubos pela tampa) e deixados esfriar em banho de água à temperatura ambiente.
3. Leitura da Absorbância Os tubos resfriados são levados ao espectrofotômetro para leitura da absorbância a 600 nm contra um branco preparado da mesma forma que as amostras.
4. Preparo da curva padrão.

Empregando-se as diluições preparadas no item a de Reagentes, e procedendo da forma anteriormente explicada, monta-se uma curva de absorbância a 600 nm contra a concentração de DQO. Esta curva pode ser armazenada na memória do espectrofotômetro. Quando da determinação da DQO das amostras, pode-se ler diretamente a concentração de DQO obtida ao invés do valor da absorbância.

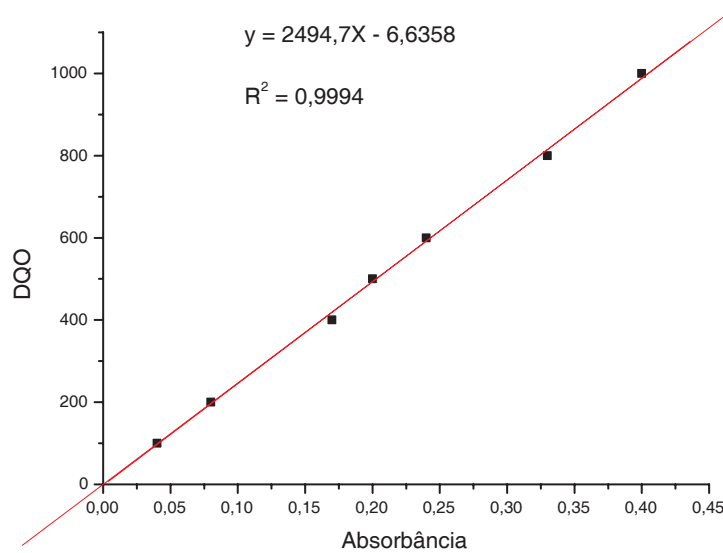


Figura A.1: Típica curva obtida com a solução padrão de ftalato ácido de potássio