



Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Escola Politécnica & Escola de Química  
Programa de Engenharia Ambiental

Eva Caroline de Souza Nunes

TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO DE UNIDADES MARÍTIMAS DE  
PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Rio de Janeiro  
2016



UFRJ

Eva Caroline de Souza Nunes

## TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO DE UNIDADES MARÍTIMAS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Lídia Yokoyama, Prof. D.Sc.

Rio de Janeiro  
2016

de Souza Nunes, Eva Caroline.

Tratamento de efluente oleoso de unidades de perfuração de poços de petróleo / Eva Caroline de Souza Nunes. – 2016.

67 f.: il.; 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2016.

Orientador: Lídia Yokoyama

1. Tratamento de efluentes industriais. 2. Análise de efluentes de água oleosa. 3. Processos físico-químicos. 4. Viabilidade econômica. I. Yokoyama, Lídia (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Mestrado.



UFRJ

## TRATAMENTO DE EFLUENTE OLEOSO DE UNIDADES MARÍTIMAS DE PERFURAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Eva Caroline de Souza Nunes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Lídia Yokoyama, Prof. D.Sc.

Aprovada pela Banca:

---

Presidente, Prof<sup>ª</sup>. Lídia Yokoyama, D.Sc., UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.Sc., UFRJ

---

Prof. Isaac Volschan Junior, D.Sc., UFRJ

---

Prof<sup>ª</sup>. Thais Delazare, D.Sc., UFRJ

Rio de Janeiro

2016

## DEDICATÓRIA

À Deus,  
por me conceder esta oportunidade.  
À minha avó Edma Alexandre (*in memorian*),  
que sempre incentivou os meus estudos.  
À minha mãe Solange,  
pelo incentivo, paciência e dedicação, e por ter me ensinado a não desistir dos meus sonhos.  
Ao meu pai Luiz Carlos,  
por me ensinar o valor da ética, do respeito e do conhecimento.  
Às minhas irmãs Agatha e Magali,  
pelo apoio dedicado.  
Ao meu marido Daniel,  
por acreditar no meu sonho e me apoiar nos momentos mais difíceis.

## AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Lídia Yokoyama por me aceitar como orientanda, pelo incentivo e amizade durante todo o processo, e pela disponibilização da estrutura do Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (LABTARE), para realização de ensaios e determinações analíticas.

À minha família pela compreensão e incentivo na elaboração desse trabalho.

À empresa Alliance Ambiental pelo apoio e incentivo para cumprimento do curso, e pela disponibilização das amostras de efluentes e informações técnicas, em especial aos Diretores Rogério Basílio e Ricardo Rezende, ao Gerente Técnico Leonar Nunes Pinto e às colegas de trabalho Letícia Machado e Luciana Lopes.

À minha amiga Tainá Martins, pelo incentivo, atenção e amizade, durante o início das pesquisas.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelo acolhimento, atenção e profissionalismo durante a realização do curso.

Aos colegas do mestrado, pela parceria e união.

E ainda, o meu agradecimento a todos que contribuíram direta ou indiretamente na realização deste estudo.

## RESUMO

DE SOUZA NUNES, Eva Caroline. **Tratamento de efluente oleoso de unidades marítimas de perfuração de poços de petróleo**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

As atividades de exploração e produção de petróleo são responsáveis pela geração de uma grande variedade de resíduos: classe I (perigosos) e classe II (não perigosos), conforme classificação pela Norma Brasileira NBR 10.004 de 2004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Dentre os resíduos perigosos (classe I), a maior parcela é composta por resíduos oleosos, que demandam de cuidados especiais, desde o seu armazenamento e transporte até a sua destinação final, sendo necessário seu tratamento, a fim de garantir a qualidade do tratamento e a segurança da operação. Com base nesse cenário, o presente estudo avaliou a eficiência dos processos físico-químicos por coagulação/floculação no tratamento de efluentes de água oleosa, provenientes de atividades de perfuração de poços de petróleo. Foram avaliados os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e policloreto de alumínio e o coagulante orgânico Tanfloc SG, visando à clarificação do efluente. Adicionalmente, o polímero aniônico Magnafloc® LT27, foi também utilizado como agente floculante, a uma concentração de 3 mg/L. Os resultados apontaram que os três coagulantes apresentaram bastante eficiência no tratamento, com percentuais de remoção de turbidez, DQO, DBO e TOG acima de 99%. Em relação a análise econômica, o coagulante Tanfloc SG apresentou maiores vantagens, com custos menores que os demais coagulantes, sendo também uma melhor opção no âmbito ambiental, por representar um composto orgânico e pela geração de um lodo de caráter mais biodegradável. Apesar dos resultados, o efluente tratado ainda precisa passar por um tratamento complementar para enquadramento aos padrões de lançamento estipulados pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA 430 e da Norma Técnica Instituto Estadual do Ambiente (INEA), NT-202.R-10 de 2010.

Palavras-chave: 1. Efluentes Oleosos; 2. Água Oleosa; 3. Tratamento de Efluentes; 4. Processos Físico-Químicos.

## ABSTRACT

DE SOUZA NUNES, Eva Caroline. **Tratamento de efluente oleoso de unidades marítimas de perfuração de poços de petróleo.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Oil and gas exploration and production (E&P) are responsible for the generation of a wide variety of waste classified as Class I (hazardous) and Class II (non-hazardous), as established by the Brazilian Association of Technical Standards (ABNT) by Norma Brazilian NBR 10.004 of 2004. Among the waste classified as Class I, oily wastes represent a large portion of waste generation, that require special handling for storage and transportation, as well as more complex treatment technologies in order to preserve the quality of the treatment and the safety of the operation. This study proposes the treatment of oily water, from oil drilling activities, through physical and chemical processes. The use of the inorganic coagulants aluminum sulfate and poly aluminium and the organic coagulant Tanfloc SG were be analyzed comparing aimed at clarifying the effluent. Additionally, the anionic flocculants Magnafloc® LT27 was steel used after coagulation process to enhance solid-liquid separation, at a concentration of 3 mg / L. The results showed that the use of the three coagulants showed a very efficient treatment, with turbidity, COD, BOD and TOG removal percentages above 99%. Regarding the economic analysis, the coagulant Tanfloc SG showed greater advantages, with lower costs than the other coagulants, being also a better option in the environmental scope, because it represents an organic compound and for providing the generation of a more biodegradable sludge. Despite the results, the treated effluent still needs to undergo a complementary treatment to comply with the parameters stipulated by the Resolution of the National Environment CONAMA 430 of 2011 – Standards of Wastewater Discharge and the standard technique of the State Environmental Institute (INEA) - NT-202.R-10 of 2010.

Keyword: 1. Waste Oil; 2. Oil Water; 3. Wastewater Treatment; 4. Physical and Chemical Processes.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tipos de emulsões oleosas simples e múltiplas .....	8
Figura 2 - Partículas coloidais em repulsão (a) e em aglomeração (b).....	8
Figura 3 - Dupla camada elétrica.....	9
Figura 4 - Configuração da dupla camada elétrica e curva do potencial elétrico.....	10
Figura 5 - Interação entre partículas coloidais em função da distância.....	11
Figura 6 - Métodos de coagulação-floculação e floculação direta .....	12
Figura 7 - Compressão da dupla camada elétrica .....	13
Figura 8 - Mecanismo de neutralização de cargas de sistemas coloidais.....	14
Figura 9 - Mecanismos de varredura ou aprisionamento e de formação de pontes.....	14
Figura 10 - Árvore de Acácia Negra .....	15
Figura 11 - Estrutura química do TANFLOC SG produzido pela empresa TANAC S. A. ....	16
Figura 12 - Adsorção-neutralização de carga e por varredura com sulfato de alumínio.....	17
Figura 13 - Comparação do diâmetro do floco, em função do pH, entre o PAC e o sulfato de alumínio .....	19
Figura 14 - Comparação do tempo de decantação, em função do pH, entre o PAC e o sulfato de alumínio .....	20
Figura 15 - Estruturas típicas para as poliacrilamidas .....	21
Figura 16 - Processos de coagulação com PAC e floculação com polímero aniônico.....	21
Figura 17 - Esquema de tratamento de efluentes oleosos do estudo III .....	25
Figura 18 - Amostras de água oleosa utilizadas no presente estudo. ....	33
Figura 19 - Resultados de turbidez em relação à variação do pH da amostra.....	35
Figura 20 - Resultados de turbidez em relação à variação da concentração da amostra. ....	36

Figura 21 - Resultado dos ensaios com coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e PAC, sem e com adição de polímero Magnafloc® LT27..... 37

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1- Quantitativo de resíduos gerados por unidades marítimas de petróleo no Brasil, em 2009. ....	5
Tabela 2 - Resultados do tratamento do estudo I.....	23
Tabela 3 - Resultados do processo de coagulação do estudo II.....	24
Tabela 4 - Resultados do processo de coagulação/floculação do estudo II.....	24
Tabela 5 - Resultados do processo de coagulação do estudo III .....	26
Tabela 6 - Resultados do processo de coagulação do estudo IV .....	27
Tabela 7- Resultados do processo de tratamento do estudo V .....	28
Tabela 8 - Resumo dos resultados de cada estudo.....	28
Tabela 9 - Metodologia de análises utilizadas.....	30
Tabela 10 - Dosagens de soluto em cada solução .....	31
Tabela 11 - Concentração de agente regulador nos processos variação do pH.....	32
Tabela 12 - Caracterização da amostra de água oleosa em estudo .....	34
Tabela 13 - Resultados do processo de determinação do pH ideal para cada coagulante .....	34
Tabela 14 - Resultados do processo de determinação da concentração ideal para cada coagulante .....	35
Tabela 15 - Resultados dos processos de coagulação/floculação com os coagulantes deste estudo .....	38
Tabela 16 - Relação de custos do tratamento de coagulação/floculação deste estudo .....	40
Tabela 17 - Proposta de tratamento complementar para estudos futuros .....	42

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	<i>American Water Works Association</i>
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CGPEG	Coordenação Geral de Petróleo e Gás
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPPE	Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia
COT	Carbono orgânico total
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCE	Dupla camada elétrica
DILIC	Diretoria de Licenciamento Ambiental
DQO	Demanda química de oxigênio
ETEI	Estação de tratamento de efluentes industriais
FAD	Flotação por ar dissolvido
FEEMA	Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente
FISPQ	Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
INEA	Instituto Estadual do Ambiente
MARPOL	<i>International Convention for the Prevention of Pollution from Ships</i>
NBR	Norma Brasileira (abreviação adotada pela ABNT)
NT	Norma Técnica
O&G	Óleos e graxas
PAC	Policloreto de Alumínio
PAM	Poliacrilamida aniônica
PCP	Projeto de Controle da Poluição
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S/A
pH	Potencial Hidrogeniônico
POA	Processo oxidativo avançado
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
ROV	<i>Remotely operated underwater vehicle</i>
rpm	Rotação por minuto
SDP	Superintendência de Desenvolvimento e Produção
TOG	Teor de óleos e graxas
TPH	<i>Total Petroleum Hydrocarbons</i> (hidrocarbonetos totais de petróleo)
UNT	Unidades nefelométricas de turbidez
UV	Ultra-violeta
WEF	<i>Water Environment Federation</i>

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	3
2.1	- Objetivo geral.....	3
2.2	- Objetivo específicos.....	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1	- Água oleosa.....	4
3.2	- Interações Água-Óleo .....	7
3.3	- Coagulação e Flocculação .....	12
3.3.1	- Coagulante orgânico Tanfloc SG .....	15
3.3.2	- Coagulante sulfato de alumínio .....	17
3.3.3	- Coagulante policloreto de alumínio (PAC) .....	18
3.3.4	- Polímero aniônico Magnafloc® LT27.....	20
3.4	- Tecnologias de tratamento de água oleosa - Trabalhos da literatura .....	22
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	29
4.1	- Coleta e preservação de amostras .....	29
4.2	- Caracterização da água oleosa .....	29
4.3	- Coagulantes e flocculantes.....	31
4.4	- Testes de clarificação por coagulação/flocculação .....	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	33
5.1	- Ensaio de caracterização do efluente de água oleosa.....	33
5.2	- Ensaios para determinação do pH ideal para cada coagulante.....	34
5.3	- Ensaios para determinação da concentração ideal para cada coagulante.....	35
5.4	- Ensaios de coagulação/flocculação com o polímero Magnafloc® LT27 .....	36
5.5	- Análise econômica .....	39
6	CONCLUSÕES.....	41
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS .....	42
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação ambiental em todos os seguimentos da sociedade tem aumentado de forma significativa. No Brasil, em relação ao descarte de resíduos, após a implantação da Política Nacional dos Resíduos Sólidos, Lei Federal 12.305 de agosto de 2010, medidas importantes foram tomadas, como por exemplo: o fechamento de “lixões” em todo o território nacional, o incentivo ao reaproveitamento de resíduo e a elaboração de planos municipais de gestão integrada de resíduos sólidos, com o estabelecimento de metas de redução na geração de resíduos por parte dos municípios.

Quanto às atividades petrolíferas marítimas, devido ao elevado potencial poluidor envolvido e histórico de acidentes, como Piper Alpha (Mar do Norte, 1968), Exxon Valdez (Costa do Alasca, 1989) e Deepwater Horizon (Golfo do México, 2010), as empresas devem apresentar um rígido controle de seus processos, com a adoção de medidas de segurança e o atendimento dos procedimentos legais, de forma a evitar a ocorrência de acidentes e garantir a proteção, não só do meio ambiente, mas também de pessoas e bens (SILVESTRE; GIMENES; NETO, 2016).

Em março de 2011, o IBAMA publicou a Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 01/11 (disponível em [www.ibama.gov.br](http://www.ibama.gov.br)), intitulada “Projeto de Controle da Poluição: Diretrizes para apresentação, implementação e para elaboração de relatórios, nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás”, que representa um conjunto de medidas mitigadoras de impactos, condicionantes para o licenciamento ambiental de atividades petrolíferas marítimas voltadas à pesquisa sísmica, perfuração, produção e escoamento.

A partir dessa nota técnica, a costa brasileira foi subdividida em dez regiões, e as empresas com atividades localizadas ou em operação nessas regiões, passaram a emitir relatórios periódicos relacionando os dados referentes ao gerenciamento de resíduos, contemplando as etapas desde a geração até a sua disposição final, ao descarte de rejeitos<sup>1</sup> no mar e às emissões atmosféricas.

Em relação a geração de resíduos nas unidades marítimas, a água produzida representa o maior volume, oriunda do processo de produção de petróleo e gás natural (ZHENG et al., 2016), seguida dos demais resíduos oleosos, oriundos de processos de limpeza, manutenção de máquinas e equipamentos e drenagem de áreas contaminadas (nota técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 07/11).

---

<sup>1</sup>De acordo com a Lei Federal 12.305 de agosto de 2010, os rejeitos representam resíduos sólidos que, depois de esgotadas todas as possibilidades de tratamento e recuperação por processos tecnológicos disponíveis e economicamente viáveis, não apresentem outra possibilidade que não a disposição final ambientalmente adequada.

Conforme Neff e Lee (2011), a água produzida é representada basicamente por água de formação (naturalmente presente no reservatório), águas injetadas previamente no reservatório, e/ou no caso de produção de gás, águas de condensação. Esta água geralmente apresenta componentes orgânicos e inorgânicos, como óleos e graxas, hidrocarbonetos aromáticos, metais pesados, ácidos orgânicos, alquilfenóis, sais inorgânicos, produtos químicos, radionuclídeos e gases dissolvidos (HALE et al., 2016; IGUNNU & CHEN, 2014). De acordo com a Resolução CONAMA 393 de agosto de 2007, este efluente pode ser lançado no mar, desde que atenda às condições, padrões e exigências dispostos nesta resolução, apresentando concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Os demais resíduos oleosos são representados por uma fração composta por óleo livre, classificada como resíduo de óleo usado ou contaminado, outra fração composta por água oleosa, que apresenta o óleo de forma dispersa ou emulsionada, e uma fração de borra oleosa, de característica física mais densa e com a presença de óleo mais dissolvido. Esses resíduos devem ser encaminhados para tratamento em terra, conforme Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 01/11, por meio de transporte marítimo, seguindo as regras dispostas pela MARPOL 73/78 e Resolução ANVISA RDC 72 de dezembro de 2009, e posterior transporte terrestre, conforme as regras dispostas pela Resolução ANTT 420, de fevereiro de 2004.

Quanto às destinações aplicadas para os resíduos oleosos, conforme Resolução CONAMA 362 de junho de 2005, os resíduos de óleo usado devem ser encaminhados, obrigatoriamente para atividades de rerrefino<sup>2</sup>, por meio de empresas autorizadas pelo órgão regulador da indústria do petróleo e licenciadas pelo órgão ambiental competente. Os resíduos de borra oleosa, por apresentarem elevado poder calorífero, são normalmente reaproveitados em processos de coprocessamento em indústrias produtoras de cimento (HU, 2013). Já os resíduos de água oleosa devem ser encaminhados para estações de tratamento de efluentes industriais, de forma a se enquadrarem nos padrões de lançamento em corpos hídricos, conforme legislação vigente.

Atualmente muitos estudos estão sendo desenvolvidos para o tratamento de água oleosa em decorrência do volume gerado em diversos setores da indústria e pelos riscos de contaminação envolvidos, principalmente pelo alto teor de óleos e graxas presente nesse tipo de efluente, podendo resultar em danos ambientais de grandes proporções (YU; HAN; HE, 2013).

---

<sup>2</sup>De acordo com a Resolução CONAMA 362 de junho de 2005, rerrefino representa a categoria de processos industriais de remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos de óleos lubrificantes usados ou contaminados, conferindo aos mesmos características de óleos básicos, conforme legislação específica.

Conforme Yu, Han e He (2013), os métodos convencionais de tratamento aplicados para água oleosa são representados por processos físico-químicos (flotação, coagulação, floculação, filtração) e biológicos (lodos ativados, biofiltros, biorreatores), cujo foco é a remoção de óleos e graxas, matéria orgânica, sólidos suspensos, amônia, dentre outros contaminantes.

Diante desse cenário, o presente trabalho aborda o processo de clarificação de efluentes de água oleosa, oriundos de unidades marítimas de perfuração de poços de petróleo, por meio de processos físico-químicos, comparando a utilização do coagulante orgânico Tanfloc SG, com os coagulantes sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC), combinados com o agente floculante Magnafloc® LT27. A análise da eficiência do processo se deu por meio dos resultados dos parâmetros de tratamento (TOG, DQO, DBO, pH, turbidez e sólidos) e custos envolvidos.

## **2 OBJETIVO**

### **2.1 - Objetivo geral**

Avaliar a eficiência da clarificação de efluentes de água oleosa, provenientes de unidades marítimas de perfuração de poços de petróleo, por meio da utilização de coagulantes orgânico (Tanfloc SG) e inorgânico (sulfato de alumínio e policloreto de alumínio), combinados com o agente floculante Magnafloc® LT27.

### **2.2 - Objetivo específicos**

- a) Realizar a caracterização do efluente de água oleosa em estudo, comparando os resultados encontrados com os limites previstos em lei;
- b) Realizar teste de jarros (*jar test*) para identificação dos valores ideais de pH e dosagens de coagulantes;
- c) Avaliar os parâmetros, tais como DQO, DBO, TOG, pH, turbidez e sólidos após os processos de coagulação e floculação e comparar os resultados com trabalhos da literatura;
- d) Realizar uma análise econômica dos custos envolvidos com aquisição de produtos químicos e descarte de resíduos oriundos do tratamento;
- e) Avaliar a eficiência dos resultados encontrados, com base na análise dos parâmetros de tratamento e custos envolvidos.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 - Água oleosa

A água oleosa é representada por uma emulsão do tipo água-óleo, cujo óleo pode ser originado de gorduras animais ou vegetais (lipídeos), hidrocarbonetos e derivados do petróleo, tais como óleo diesel, gasolina e querosene. Sua geração pode estar atrelada a diversos segmentos da indústria, sendo o setor de óleo e gás o responsável pelo maior volume, por meio dos processos de perfuração, produção, transporte e refino, bem como, durante a utilização de seus derivados (JAMALY; GIWA; HASAN, 2015).

De acordo com a Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11, os resíduos oleosos representaram 40% do total de resíduos gerados por unidades marítimas de petróleo em atividade no Brasil, no ano de 2009. Sendo que 47% desses resíduos oleosos são compostos por água oleosa, 38% por óleo usado e 15% por borra oleosa.

Estes resultados levaram em consideração a divisão da costa brasileira em 10 regiões, conforme relacionado abaixo, com base na Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 01/11:

- Região 1: Bacia de Pelotas (área frontal aos litorais do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, entre Passo de Torres e Palhoça);
- Região 2: Bacia de Santos (área frontal aos litorais de Santa Catarina, entre Florianópolis e Itapoá, Paraná e São Paulo, entre Cananeia e Praia Grande);
- Região 3: Bacia de Santos (área frontal aos litorais de São Paulo, entre São Vicente e Bananal, e Rio de Janeiro, entre Paraty e Arraial do Cabo);
- Região 4: Bacia de Campos (área frontal ao litoral do Rio de Janeiro, entre Arraial do Cabo e São Francisco de Itabapoana);
- Região 5: Bacia de Campos (área frontal ao litoral do Espírito Santo, entre Presidente Kennedy e Vila Velha), Bacia do Espírito Santo e Bacia do Mucuri;
- Região 6: Bacia de Cumuruaxiba, Bacia Jequitinhonha, Bacia de Camamu-Almada e Bacia Jacuípe-Recôncavo;
- Região 7: Bacia de Sergipe-Alagoas;
- Região 8: Bacia de Pernambuco-Paraíba;
- Região 9: Bacias Potiguar e Bacia do Ceará;
- Região 10: Bacias de Barreirinhas, Bacia do Pará-Maranhão e Bacia da Foz do Amazonas.

A Tabela 1 apresenta esses resultados, com os quantitativos de resíduos, total e por região, de cada tipo de resíduo gerado por unidades marítimas de petróleo, no Brasil em 2009.

*Tabela 1- Quantitativo de resíduos gerados por unidades marítimas de petróleo no Brasil, em 2009.*

Resíduos	Total de resíduos por regiões (t)									Total Geral (t)
	1	2	3	4	5	6	7	9	10	
Resíduos oleosos	6,8	1.135	4.300	7.033	3.197	0,7	1,5	246	84	16.004
Resíduos contaminados	0,8	222	1.084	3.166	713	84,8	232	120	7,3	5630
Tambor / bombona contaminado	0	19	133	624	150,5	5,5	14,9	15	1	963
Lâmpada fluorescente	0	0,6	2,4	18,1	2,4	0,1	0,6	2,1	0	26,3
Pilha e bateria	0	2,1	15,6	80	8,3	0,5	14,6	8,4	0	129,5
Resíduo infectocontagioso	0	0,1	0,5	20,6	0,7	0	0,2	0,4	0	22,5
Cartucho de impressão	0	0	0,6	1,1	0,4	0	0,1	0,3	0	2,5
Lodo residual do esgoto tratado	0	0	36,2	154,6	0	0	0	0	0	191
Resíduo alimentar desembarcado	0	11,8	48,7	23	55,4	37,8	0	0,8	0,4	178
Madeira não contaminada	0,4	148	350	972	311	18,6	33,2	25,5	2,8	1.861,5
Vidro não contaminado	0	7,6	14,6	113	29,8	2,1	5,1	4,9	0,4	177,5
Plástico não contaminado	0,2	56,3	118	322	182	8,7	51,9	65,7	2,7	807,5
Papel / papelão não contaminado	0,3	50,8	122	503	134	10,8	53,3	54,5	3,4	932
Metal não contaminado	0,1	467	2.820	6.517	732	104	102	341	1,9	11.085
Tambor / bombona não contaminado	0	6,9	35	126	19,2	0	0	1,5	0,2	189
Lata de alumínio	0	2,9	3,8	34,7	6,2	0,2	19,4	3,6	0	70,8
Res. não passíveis de reciclagem	0,5	110	1.217	2.738	534,6	1,2	289	103,6	5,9	5.000
Borracha não contaminada	0	0	9,3	24	7,6	0,2	0	0,2	0	41,3
Produtos químicos	0	43	130	540	424	0,2	0,4	8,7	0	1.146
Óleo de cozinha	0	0	1,2	0,1	3,1	0,3	0	0	0	4,7
Resíduos de plástico e borracha	0	0,2	0	35	1,9	1,7	0	1,5	0	40,3

Fonte: Relatórios do Projeto de Controle da Poluição de 2009 (CGPEG/IBAMA).

Conforme o disposto na Tabela 1, as regiões 3, 4 e 5, correspondentes as Bacias de Santos e de Campos, localizadas nos Estados de Rio de Janeiro, Espírito Santo e Bahia, apresentam os maiores volumes de resíduos em geral, representando 27%, 44% e 20% da geração de resíduos oleosos, respectivamente. Avaliando o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2010, emitido pela ANP, estas duas bacias apresentavam um grande número de contratos no período, o que justifica serem as maiores geradoras de resíduos.

Quanto aos tipos de instalações *offshore*, tem-se as embarcações (lançadores de linha, lançadores de âncora, de apoio a mergulho e de apoio a ROV – veículo submarino operado remotamente) e as plataformas (de produção e de perfuração). De acordo com as informações da Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11, em relação à quantidade de resíduos gerados por tipo de instalação, as plataformas representam em torno de 80% do total gerado no ano de 2009. Este grande volume se deve pela natureza das operações envolvidas e pelo fato de a tripulação em plataformas ser maior do que em embarcações. Apesar destes resultados, é importante ressaltar que, em relação aos resíduos oleosos, as embarcações apresentam grandes volumes de geração, por conta da elevada geração de resíduos de óleos lubrificantes usados por motores e equipamentos.

Os resultados Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11 também indicam que, em relação aos tipos de atividades petrolíferas, as de sísmica, perfuração e produção apresentaram, respectivamente, 3%, 51% e 47%, do total de resíduos gerados no ano de 2009, evidenciando a baixa geração por parte das atividades sísmicas e um balanceamento na geração pelas atividades de perfuração e produção.

De acordo com Jamaly, Giwa e Hasan (2015), resíduos de água oleosa podem acarretar problemas ambientais como poluição atmosférica, causada pela evaporação do óleo e hidrocarbonetos e impermeabilização de solos e contaminação de corpos hídricos (aquíferos, oceanos ou áreas de água potável), em casos de vazamento ou descarte incorreto. Em relação à sua caracterização, conforme Ferrari-Lima et al. (2013), em geral apresentam pH neutro e valores elevados de turbidez, DQO, DBO e TOG. Quanto aos óleos e graxas, são contaminantes de difícil remoção, de natureza apolar, com características hidrofóbicas (não interagem com a água) e lipofílicas (afinidade por lipídeos) e de baixa biodegradabilidade (PINTOR et al., 2016). Sendo assim, normalmente são aplicados produtos de caráter anfifílico, ou seja, que apresentam uma parte polar de forma hidrofílica (solúveis em água) e outra apolar de forma lipofílica (solúveis em lipídeos), permitindo assim a separação do óleo da água (YEOM & KIM, 2016).

### 3.2 - Interações Água-Óleo

Emulsões são representadas por sistemas coloidais, que consistem na mistura, dispersão ou suspensão de partículas de dois ou mais líquidos imiscíveis, geralmente água e óleo (ZOLFAGHARI et al., 2016; PEREIRA & GARCIA-ROJAS, 2015). Os coloides são misturas heterogêneas, compostos pelas fases dispersa e contínua, sendo que a fase dispersa encontra-se distribuída na fase contínua em forma de gotas de tamanho entre  $10^{-6}$  a  $10^{-3}$  mm (RUNYON; ULMIUS; NILSSON, 2014).

De acordo com Villalobos (2010), o tamanho das gotas da fase dispersa de um coloide influencia na classificação das emulsões em microemulsões e macroemulsões. Microemulsões são termodinamicamente estáveis e apresentam gotas de tamanho entre 380 e 780 nm ( $380 \times 10^{-6}$  e  $780 \times 10^{-6}$  mm), sendo praticamente invisíveis a olho nú. Macroemulsões apresentam baixa estabilidade termodinâmica e gotas de tamanho maior do que  $0,01 \mu\text{m}$  ( $0,01 \times 10^{-3}$  mm).

Conforme Zolfaghari et al. (2016) e Schons (2008), com exceção das microemulsões, as emulsões são termodinamicamente instáveis, ou seja, em um cenário de equilíbrio os líquidos imiscíveis tendem a se separar, formando duas fases distintas. Para que uma emulsão ocorra, se faz necessário um processo de agitação mecânica e a presença de agentes emulsificantes, de forma a promover a dispersão de um líquido em outro e manter a estabilidade cinética das emulsões.

As emulsões oleosas podem ser simples ou múltiplas. As emulsões simples são do tipo água/óleo (A/O), quando a fase dispersa é composta por gotas água e a fase contínua por óleo, e do tipo óleo/água (O/A), quando a fase dispersa é composta por gotículas de óleo e a fase contínua por água (ZOLFAGHARI et al., 2016).

As emulsões múltiplas possuem uma estrutura mais complexa do que as emulsões simples, na qual a fase dispersa é composta por duas fases imiscíveis. Os tipos mais comuns são emulsões água-óleo-água (A/O/A), quando a fase dispersa é composta por uma fase aquosa (fase interna), em uma fase oleosa imiscível e a fase contínua é também composta por água, e emulsões óleo-água-óleo (O/A/O), quando a fase dispersa é composta por uma fase oleosa (fase interna) em uma fase imiscível de água e a fase contínua é também composta por óleo (ZOLFAGHARI et al., 2016).

No caso dos efluentes de água oleosa, os mesmos são representados por macroemulsões oleosas do tipo água-óleo (A/O).

A Figura 1 apresenta os diferentes tipos de emulsões oleosas.

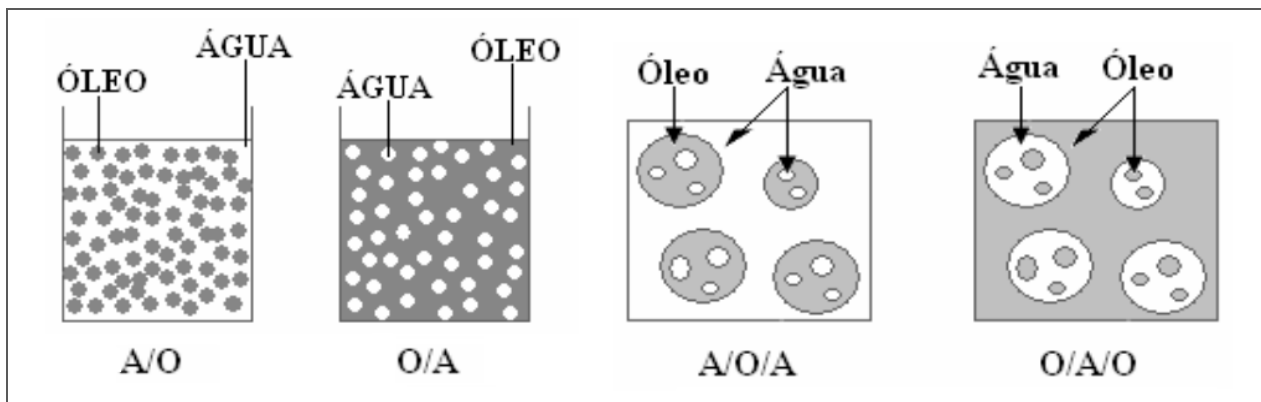
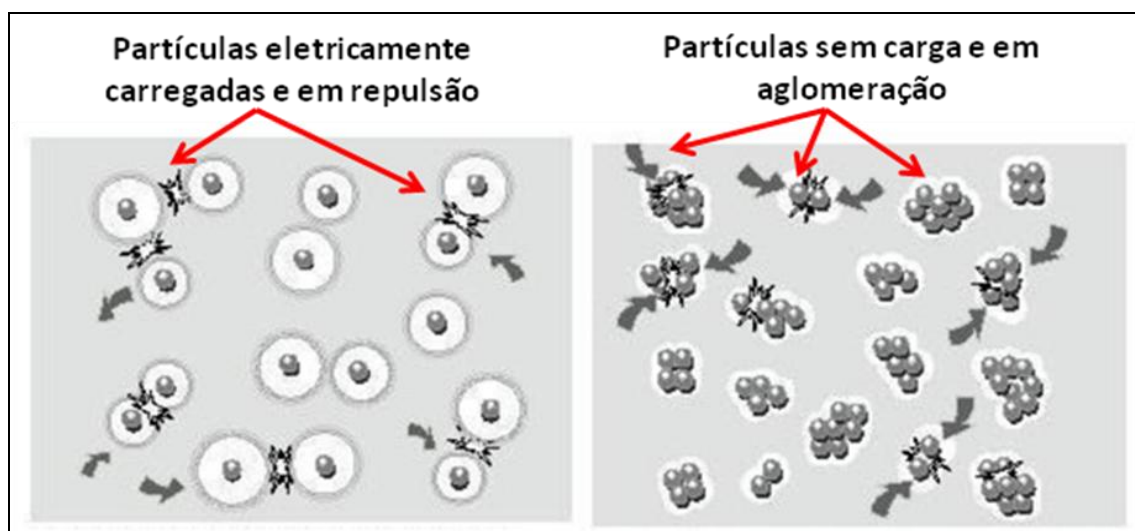


Figura 1 - Tipos de emulsões oleosas simples e múltiplas

Fonte: Adaptado de SCHONS (2008)

Conforme Ravina (1993), os coloides geralmente apresentam uma carga superficial negativa, o que resulta na repulsão de partículas adjacentes, impedindo, assim, a ocorrência dos processos de aglomeração de partículas (coalescência) e formação de flocos (floculação), e proporciona que coloides carregados permaneçam dispersos e em suspensão no meio. Contudo se esta carga for significativamente reduzida ou até anulada, as partículas coloidais tenderão a se aglomerar, formando inicialmente flocos pequenos, até a formação de flocos maiores, que são facilmente removidos por processos gravitacionais.

A Figura 2 apresenta o comportamento de partículas coloidais suspensas em meio aquoso, de acordo com a sua carga superficial.



(a)

(b)

Figura 2 - Partículas coloidais em repulsão (a) e em aglomeração (b)

Fonte: Adaptado de RAVINA (1993)

Vários modelos foram propostos para representar o sistema coloidal e de coagulação, e o modelo de dupla camada elétrica (DCE), proposto por Helmholtz, é utilizado no entendimento da interação entre a carga superficial do coloide e os íons dissolvidos em solução (RAVINA, 1993).

Conforme já informado anteriormente, os coloides tendem a apresentar uma carga superficial de caráter negativo, dependendo do valor do pH, o que promove a atração de íons em solução de caráter positivo (contra-íons), que se acumulam na superfície sólido-líquido do coloide, formando, assim, a camada compacta ou de Stern. Por sua vez, íons negativos se aproximam desta camada compacta, promovendo também a atração de outros íons positivos, formando, assim, a camada difusa ou de Gouy-Chapman, onde é possível observar íons em equilíbrio (RAVINA, 1993; SCHONS, 2008).

Neste modelo, íons positivos, atraídos pela carga negativa do coloide, são repelidos pelos íons positivos presentes na camada compacta, sendo direcionados para a camada difusa, onde permanecerão em um cenário de equilíbrio. Em contra partida, íons negativos, atraídos pelos íons positivos da camada compacta, são repelidos pelos íons negativos da camada difusa, se posicionando em condição de equilíbrio na camada difusa (RAVINA, 1993).

A Figura 3 apresenta o modelo de dupla camada elétrica, evidenciando as camadas compacta e difusa.

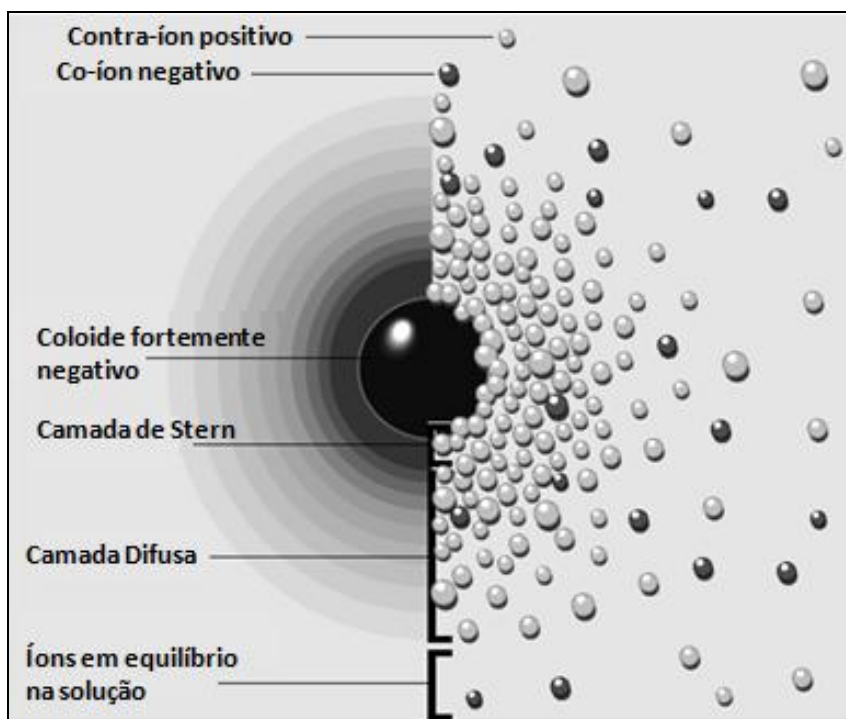


Figura 3 - Dupla camada elétrica  
Fonte: Adaptado de RAVINA (1993)

O coloide fortemente negativo e a sua atmosfera positiva, produzem um campo elétrico através da camada difusa. O potencial elétrico é maior na superfície do coloide, e diminui progressivamente com distância a esta superfície, onde é denominado Potencial de Nernst, aproximando-se a zero no exterior da camada difusa (RAVINA, 1993; DI BERNARDO, 2005).

Ao redor da superfície do coloide, tem-se uma região composta por cargas em equilíbrio que, por movimento browniano (movimento contínuo e desordenado das partículas) se movem junto com o coloide. O plano de cisalhamento é representado por uma linha imaginária, que separa esta região do restante das cargas, e o potencial zeta representa a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento e o final da camada difusa (SCHONS, 2008; VILLALOBOS, 2010; CALIJURI & CUNHA, 2013).

A Figura 4 apresenta a configuração da dupla camada elétrica e a curva de potencial elétrico.

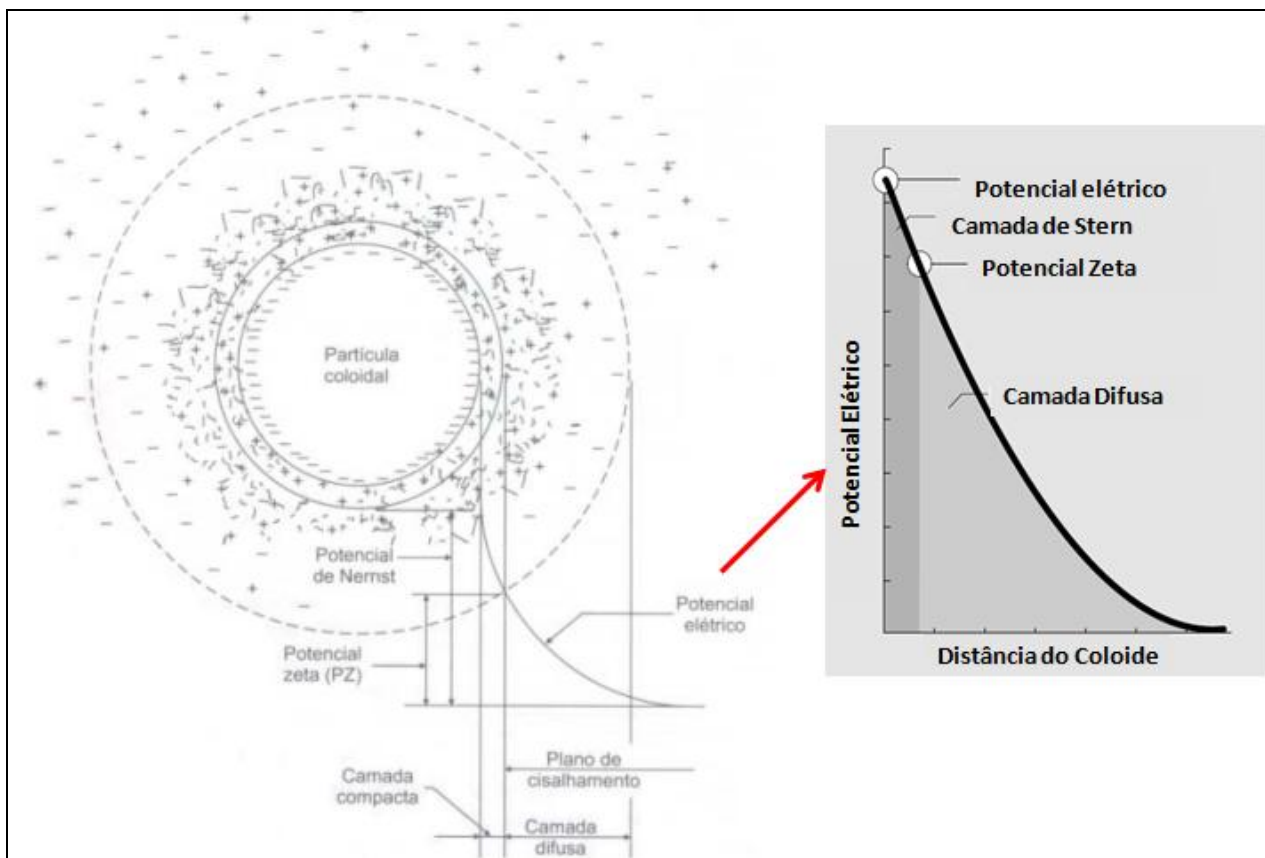


Figura 4 - Configuração da dupla camada elétrica e curva do potencial elétrico  
Fonte: Adaptado de DI BERNARDO (2005) e RAVINA (1993)

Segundo Schons (2008) quanto maior for o potencial zeta, maiores serão as forças de repulsão entre as partículas e maior será a estabilidade da emulsão coloidal, sendo este um bom indicador sobre a estabilidade de emulsões.

De acordo com a teoria DLVO, desenvolvida por cientistas russos, Derjaguin e Landau, e holandeses, Verwey e Overbeek, a estabilidade de sistemas coloidais, ou seja, a sua capacidade de se manter de forma homogênea, estaria associada às forças de repulsão (forças eletrostáticas) e atração (forças de van der Waals) entre as partículas (SCHONS, 2008; VILLALOBOS, 2010).

As forças atração (forças de van der Waals) tendem a ser predominantes na interação entre partículas coloidais, mesmo a distâncias maiores ou menores. Contudo a uma determinada distância entre as partículas, as forças repulsivas (forças eletrostáticas) superam as forças de atração, promovendo um cenário de estabilidade no sistema coloidal (SCHONS, 2008; RAVINA, 1993).

A Figura 5 apresenta essa relação entre as forças de atração e repulsão entre as partículas coloidais.

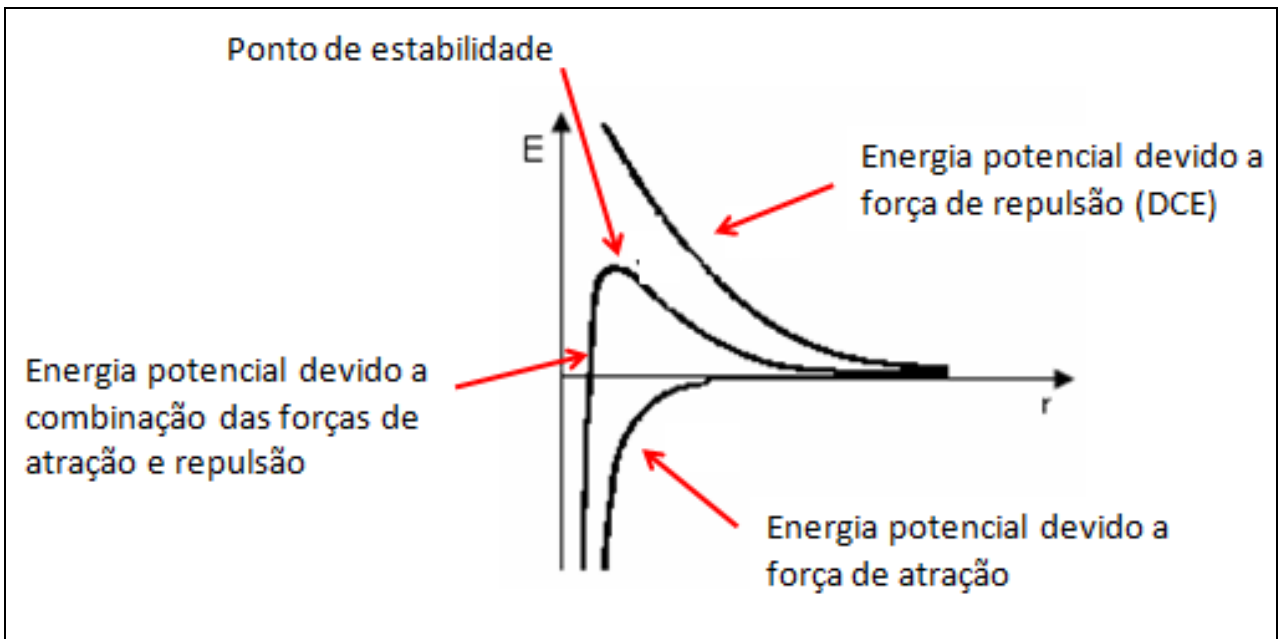


Figura 5 - Interação entre partículas coloidais em função da distância  
Fonte: Adaptado de SCHONS (2008)

De acordo com a Figura 5, é possível observar que quando a curva referente a combinação entre as forças de atração e repulsão alcança o seu máximo o sistema coloidal estará estável, pois representa a distância pela qual ocorre a superação das forças repulsivas diante das de atração.



### 3.3 - Coagulação e Floculação

Coagulação e floculação são um dos processos mais utilizados na remoção de sólidos (suspensos e dissolvidos), coloides e matéria orgânica em efluentes industriais, representando métodos simples e eficientes no tratamento de diversos tipos de efluentes, como por exemplo, efluentes de indústrias têxteis e efluentes oleosos (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

Segundo Lee, Robinson e Chong (2014), dependendo das características do efluente, pode ser aplicado o método de coagulação-floculação, que é mais convencional e que pode ser aplicado em uma variedade maior de efluentes, tanto de caráter orgânico quanto inorgânico, ou o método de floculação direta, que apresenta uma restrição maior, sendo aplicado em efluentes de caráter orgânico, de elevada concentração de sólidos suspensos e coloides, tais como, efluentes de indústrias de alimentos, papel e celulose e efluentes de indústrias têxteis. A Figura 6 apresenta as etapas que envolvem os métodos de coagulação-floculação e floculação direta.

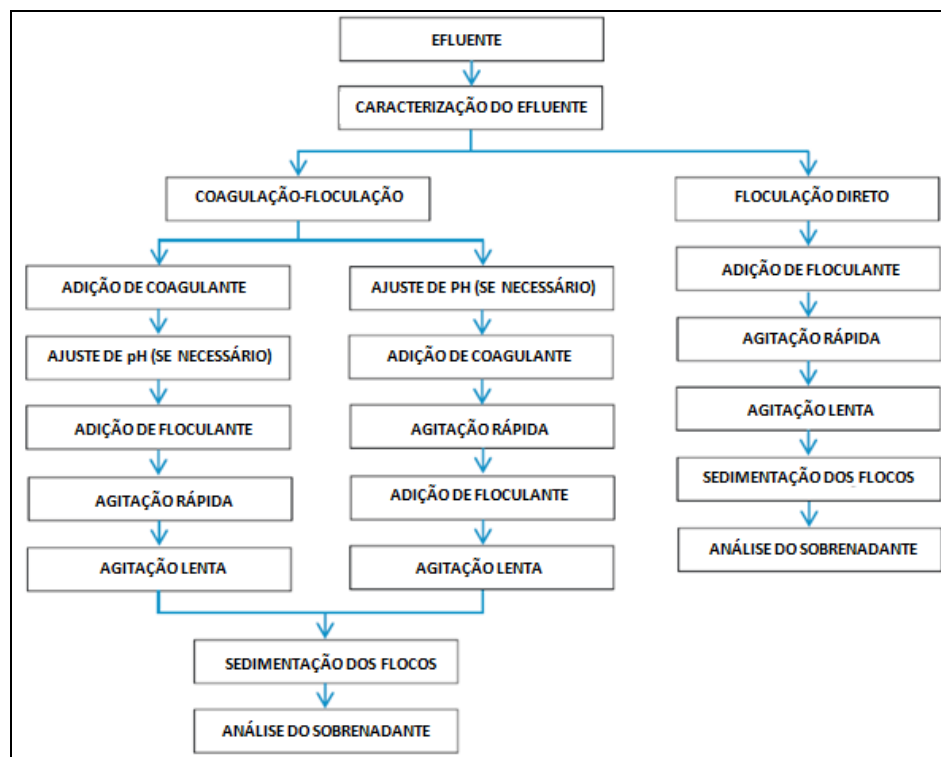


Figura 6 - Métodos de coagulação-floculação e floculação direta  
Fonte: Adaptado de LEE; ROBINSON; CHONG (2014)

Os processos de clarificação de efluentes envolvem as etapas de remoção de materiais em suspensão (minerais e orgânicos) e matéria orgânica dissolvida. Dependendo da concentração de poluentes, o tratamento por coagulação e floculação é o mais utilizado, promovendo a remoção do material coloidal e redução dos valores de cor e turbidez (AYECHE, 2012; SCHONS, 2008).

Os coagulantes representam substâncias formadoras de flocos, e são adicionados ao efluente com a finalidade de se combinar com materiais sedimentáveis em suspensão e, particularmente, com materiais não sedimentáveis e coloidais, para que possam finalmente flotar ou decantar, dependendo de sua densidade. Os agentes flocculantes apresentam alto peso molecular e são responsáveis pela união das partículas coloidais desestabilizadas ou coaguladas, para formação de um aglomerado de flocos, de fácil remoção por processos físicos gravitacionais, tais como sedimentação, flotação ou filtração (JORDÃO & PESSÔA, 1995).

Segundo Ravina (1993), os principais mecanismos que atuam nos processos de coagulação e floculação são: compressão da dupla camada elétrica, neutralização de cargas, varredura ou aprisionamento e formação de pontes.

A compressão da dupla camada elétrica representa o processo de coagulação, na qual há a adição de uma grande quantidade de íons de carga contrária, que promove a redução da camada difusa e, conseqüentemente, a desestabilização da dispersão coloidal (RAVINA, 1993).

Na neutralização de cargas ocorre a redução da carga do coloide, próximo à zero, por meio da adsorção de um eletrólito carregado sobre a superfície do coloide, o que reduz as forças de repulsão do sistema e permite a aglomeração de partículas e formação de flocos (RAVINA, 1993).

As Figuras 7 e 8 evidenciam os mecanismos de compressão da dupla camada elétrica e de neutralização de cargas.

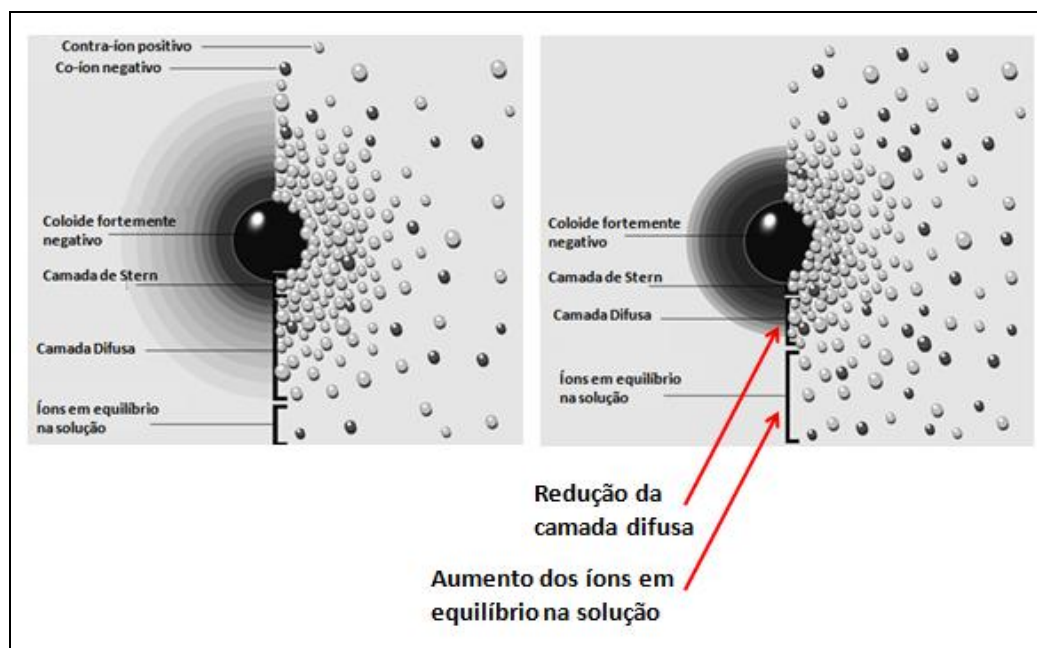


Figura 7 - Compressão da dupla camada elétrica  
Fonte: Adaptado de RAVINA (1993)

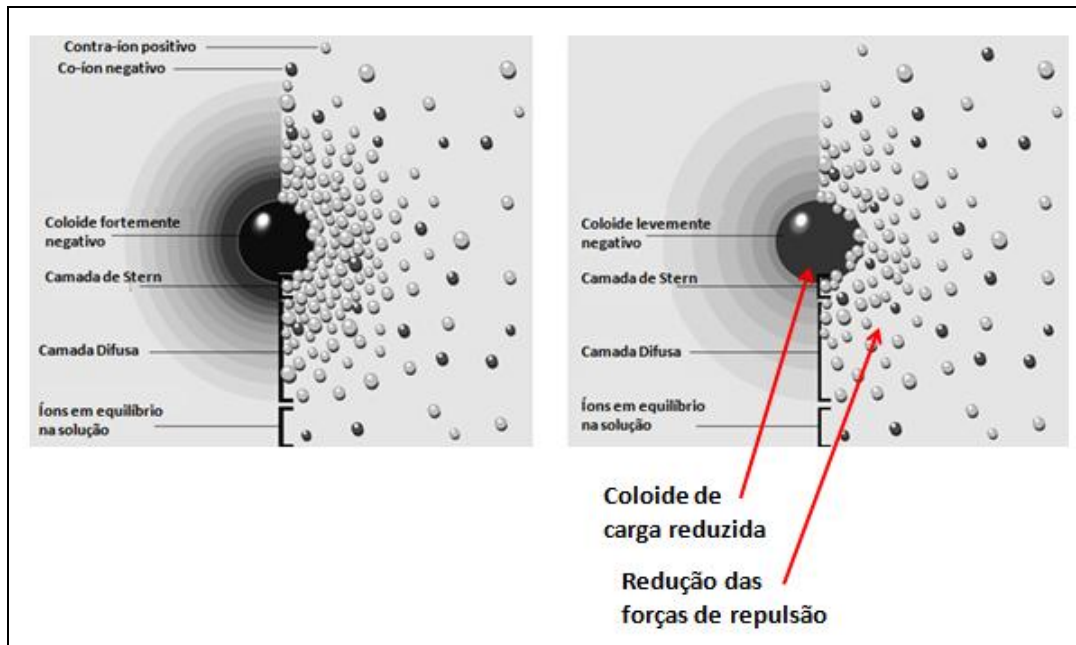


Figura 8 - Mecanismo de neutralização de cargas de sistemas coloidais

Fonte: Adaptado de RAVINA (1993)

No mecanismo de varredura ou aprisionamento, a adição em excesso de coagulantes resulta na formação de precipitados de hidróxido, que aprisionam os colóides, que são “varridos” do meio. O mecanismo de formação de pontes ocorre por meio da adição de agentes flocculantes, de alto peso molecular, que se adsorvem aos colóides, formando uma malha que os mantém todos unidos (RAVINA, 1993).

A Figura 9 apresenta os processos de varredura e formação de pontes, respectivamente.

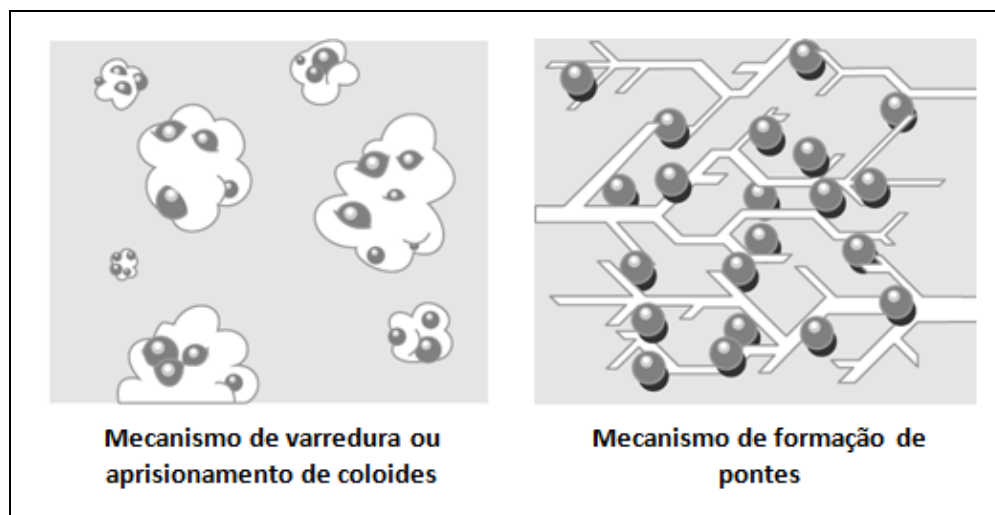


Figura 9 - Mecanismos de varredura ou aprisionamento e de formação de pontes

Fonte: Adaptado de RAVINA (1993)

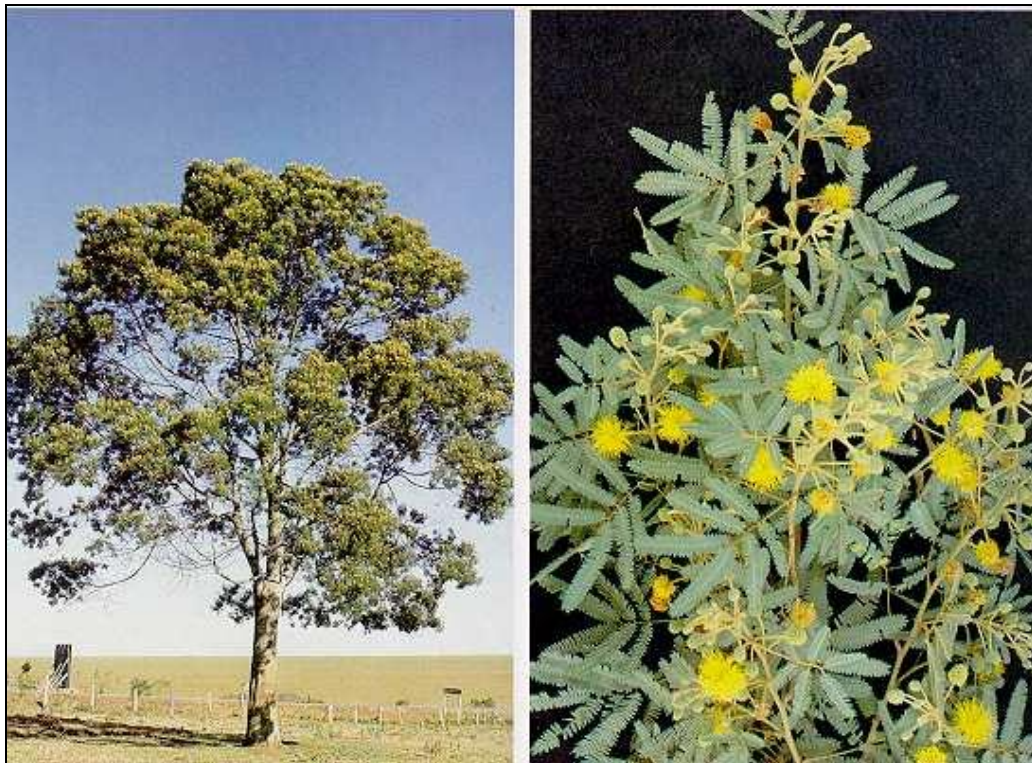
### 3.3.1 - Coagulante orgânico Tanfloc SG

O uso de coagulantes orgânicos tem aumentado de forma significativa, principalmente em países em desenvolvimento, de acordo com as restrições de cada região, por conciliar potencial de tratamento com sustentabilidade, por serem obtidos a partir de fontes renováveis (SÁNCHEZ-MARTÍN; BELTRÁN-HEREDIA; SOLERA-HERNÁNDEZ, 2010).

As vantagens associadas ao uso de coagulantes orgânicos envolvem o fato de não requisitarem de ajustes de pH nos processos de coagulação, não adicionarem íons metálicos ao sistema e proporcionarem a geração de um lodo residual de caráter mais biodegradável, representando assim uma boa alternativa aos coagulantes inorgânicos tradicionalmente utilizados em tratamento de efluentes (FERRARI-LIMA et al., 2013).

O presente estudo utilizou o coagulante orgânico de nome comercial Tanfloc SG, produzido pela empresa Tanac S.A, produto a base de tanino de origem vegetal, encontrado em uma grande variedade de plantas superiores, como na casca de acácia negra, árvore abundante no Estado do Rio Grande do Sul.

A Figura 10 apresenta a árvore de acácia negra, da qual é extraído o tanino para produção do coagulante Tanfloc SG.



*Figura 10 - Árvore de Acácia Negra*  
Fonte: SILVA (1999) apud PIANÁ (2008)



O Tanfloc é um coagulante orgânico de baixa massa molecular, constituído principalmente por estruturas flavonóides, além de grupos como gomas hidrocolóides e outros sais solúveis. O caráter catiônico do Tanfloc é caracterizado pela fórmula química de tanato quartenário de amônio (BELTRÁN-HEREDIA & SÁNCHEZ-MARTÍN, 2009).

Este coagulante atua no tratamento de efluentes promovendo a desestabilização dos coloides, por meio da eliminação da camada de solvatação e redução do potencial zeta, e a formação de flocos (SKORONSKI et al.,2014).

A Figura 11 apresenta a estrutura química do coagulante orgânico, Tanfloc SG, produzido pela empresa TANAC S. A., a partir da árvore da acácia negra.

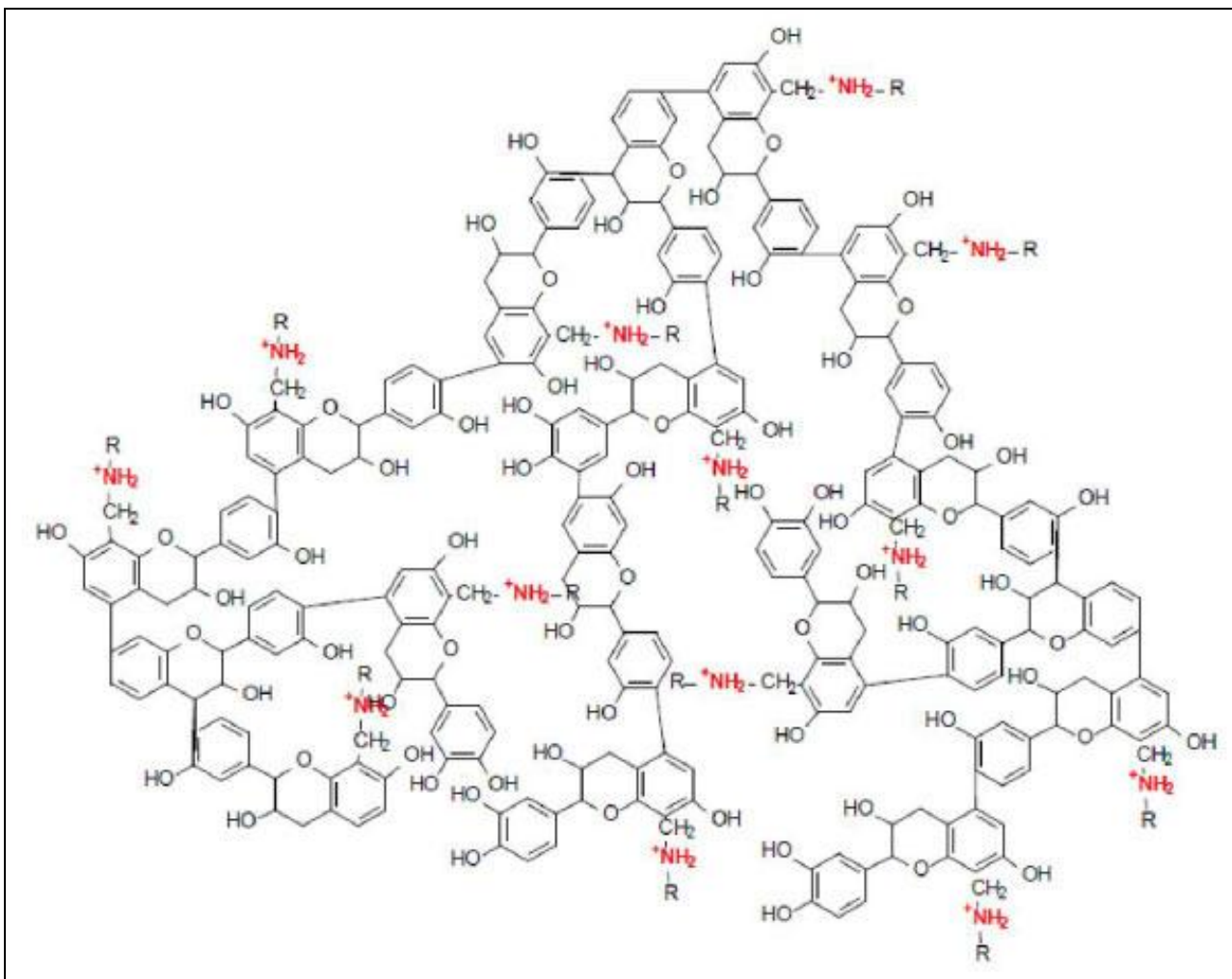


Figura 11 - Estrutura química do TANFLOC SG produzido pela empresa TANAC S. A.

Fonte: MANGRICH et al. (2014) apud SKORONSKI et al. (2014)

### 3.3.2 - Coagulante sulfato de alumínio

O coagulante sulfato de alumínio é tradicionalmente utilizado em processos de tratamento de águas e efluentes (FREITAS et al., 2016). Em solução aquosa, quando os sais de alumínio são dissolvidos, ocorre a hidratação e a hidrólise dos íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ), para formação de espécies monoméricas –  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  ( $\text{pK}_1 = 4.9$ ),  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  ( $\text{pK}_2 = 5.6$ ),  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  ( $\text{pK}_3 = 6.7$ ) e  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  ( $\text{pK}_4 = 7.6$ ) – e poliméricas –  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4]^{5+}$  ou  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}]^{7+}$  (DOMÍNGUEZ et al., 2007).

Esse coagulante atua de forma a promover a neutralização de cargas, a desestabilização do coloide e, conseqüentemente, a precipitação de cátions de alumínio e de ânions orgânicos. Este processo promove o mecanismo de varredura ou aprisionamento do coloide, com a adsorção do coagulante aos materiais coloidais e a formação de pontes, unindo sólidos orgânicos e inorgânicos, até a formação de flocos grandes e amorfos (DOMÍNGUEZ et al., 2007).

A Figura 12 ilustra o processo de coagulação com sulfato de alumínio, considerando cenários de baixa e alta dosagem do coagulante.

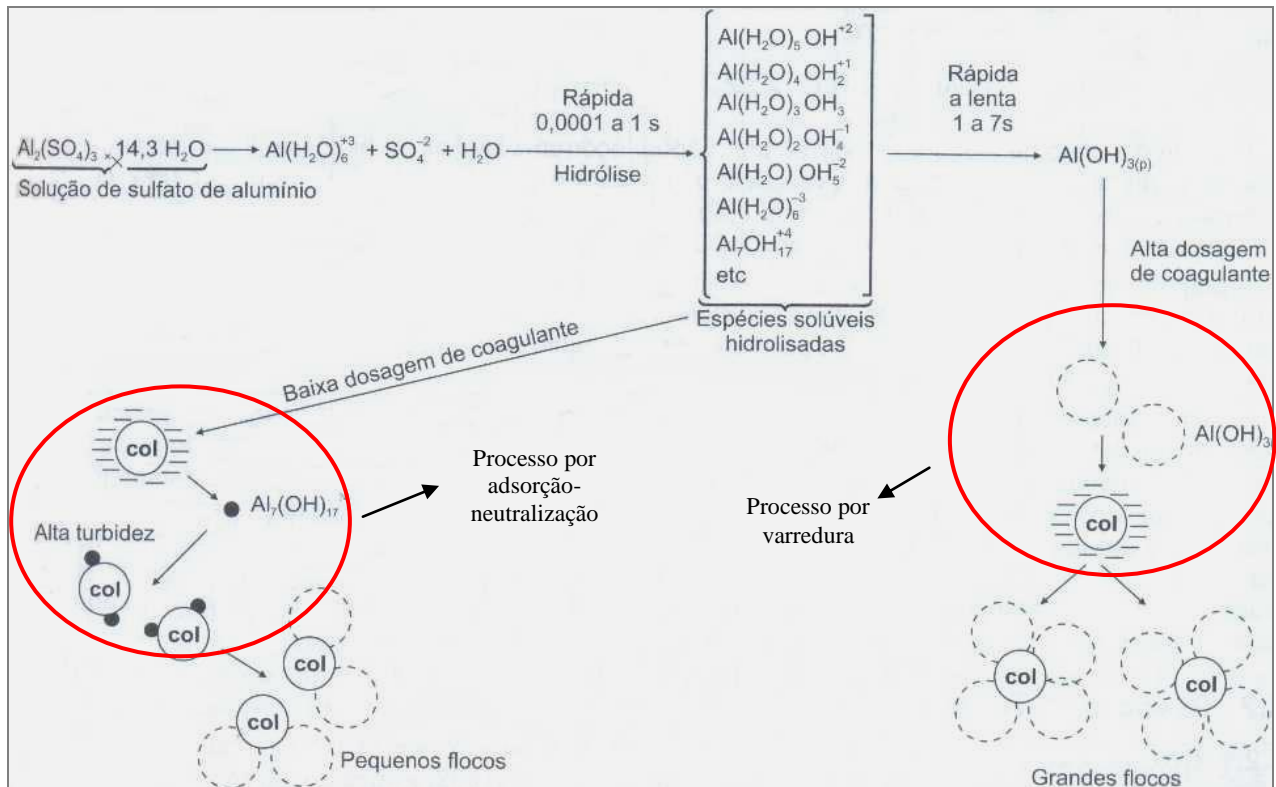


Figura 12 - Adsorção-neutralização de carga e por varredura com sulfato de alumínio.

Fonte: Adaptado de DI BERNARDO (2005)

De acordo com Freitas et al. (2016), a exposição ao alumínio residual tem sido associada a lesões cerebrais humanas. Diante desse cenário a Agência de Proteção Ambiental (EPA), dos Estados Unidos, recomenda uma concentração máxima de alumínio residual na água potável de 0,05-0,2 mg/L e a Administração de alimentos e medicamentos (FDA), também dos Estados Unidos, determinou um limite para água engarrafada de 0,2 mg/L de alumínio. Além disso, a presença de íons sulfato pode resultar na corrosão e na acidificação de solos.

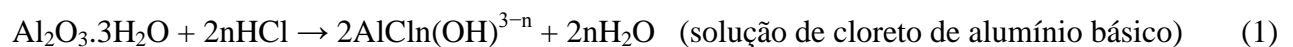
Com isso, tem-se intensificado os estudos com produtos de caráter orgânico e que demandem de uma dosagem menor de coagulante, como alternativa ao sulfato de alumínio (FREITAS et al., 2016).

### 3.3.3 - Coagulante policloreto de alumínio (PAC)

O policloreto de alumínio (PAC) é um coagulante inorgânico, que vem sendo utilizado no tratamento de águas e efluentes, desde os anos de 1980, demonstrando bastante eficiência na remoção de contaminantes, turbidez e cor. Este coagulante representa uma alternativa aos coagulantes tradicionalmente utilizados, como sulfato de alumínio, e apresenta vantagens como: eficiência no tratamento com dosagens menores de coagulante, atuação em uma ampla faixa de pH, baixa sensibilidade a temperatura e menor concentração de íons metálicos residuais (SUDOH et al., 2015).

O PAC é um sal pré-polimerizado, de fórmula bruta  $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ , na qual a relação  $m/3n \times 100$  representa a basicidade do produto. Essa basicidade permite que o PAC libere durante a hidólise, em quantidades iguais de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor que o coagulante tradicional sulfato de alumínio, o que proporciona uma menor variação do pH do meio tratado e um menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor inicial (SCHONS, 2008).

De acordo com Zouboulis & Tzoupanos (2010), o PAC é produzido a partir da reação entre soluções de cloreto de alumínio básico com aluminato de sódio. Abaixo seguem as fórmulas químicas dessas duas soluções:



Segundo Pavanelli (2001), o PAC apresenta-se, de uma forma geral, superior ao sulfato de alumínio, chegando a apresentar, para uma mesma dosagem de íons  $Al^{+3}$ , uma eficácia de remoção de substâncias coloidais cerca de 1,5 a 2,5 vezes maior.

No processo de coagulação o PAC reage fortemente com as substâncias coloidais dispersas no meio, promovendo a formação de flocos de uma forma rápida, com diâmetros maiores e de formato uniforme (CONSTANTINO & YAMAMURA, 2009).

As Figuras 13 e 14 apresentam uma comparação entre os coagulantes PAC e sulfato de alumínio, quanto ao diâmetro dos flocos formados e tempo de decantação, respectivamente, ambos em função dos valores de pH.

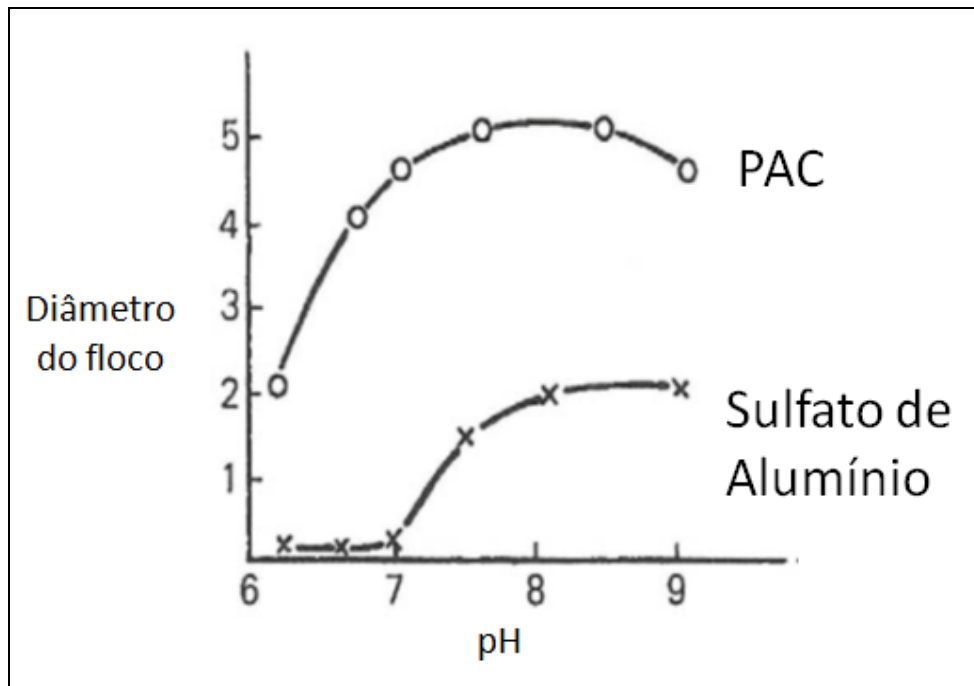


Figura 13 - Comparação do diâmetro do flocos, em função do pH, entre o PAC e o sulfato de alumínio  
Fonte: Adaptado de CONSTANTINO & YAMAMURA (2009) apud HIDROALL DO BRASIL LTDA.



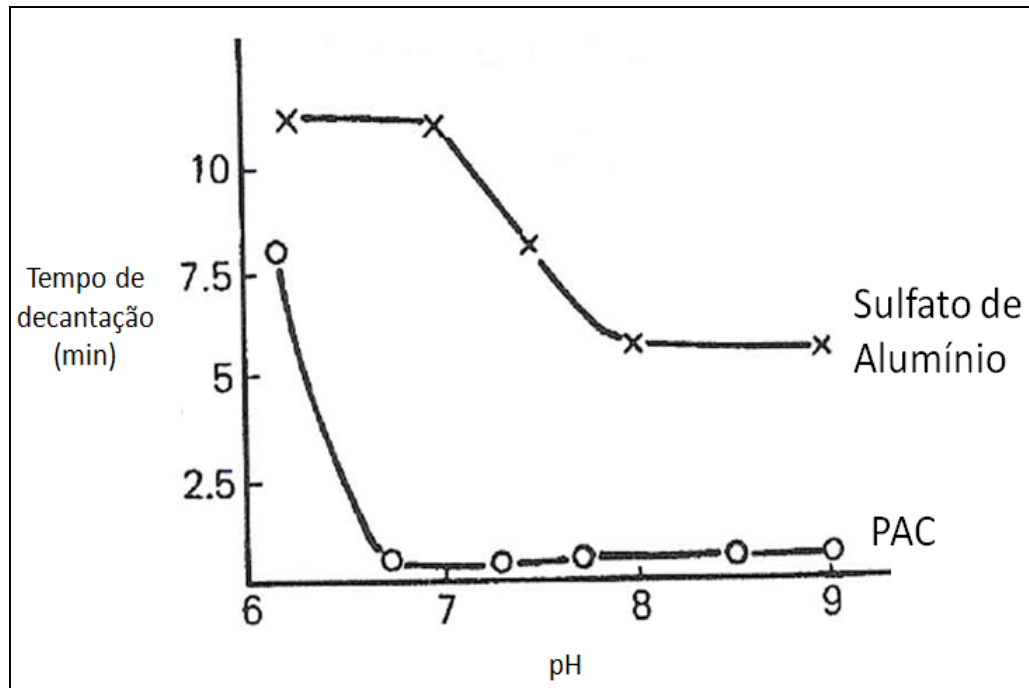


Figura 14 - Comparação do tempo de decantação, em função do pH, entre o PAC e o sulfato de alumínio  
 Fonte: Adaptado de CONSTANTINO & YAMAMURA (2009) apud HIDROALL DO BRASIL LTDA.

As comparações, ilustradas pelas Figuras 13 e 14, indicam a superioridade do PAC em relação ao sulfato de alumínio, com a formação de flocos maiores, em um tempo de decantação muito menor, apresentando eficiência em uma faixa de valores de pH mais extensa.

### 3.3.4 - Polímero aniônico Magnafloc® LT27

De acordo com informações da FISPQ da BASF, o agente floculante Magnafloc® LT27 consiste em um polímero aniônico, de alto peso molecular, pertencente à família das poliacrilamidas. As poliacrilamidas aniônicas são amplamente utilizadas no tratamento de efluentes. A presença de grupos polares em sua cadeia molecular permite a adsorção de partículas coloidais em suspensão no meio. Estes agentes floculantes atuam agregação de partículas, neutralizadas na etapa de coagulação, com formação de pontes, interligando as partículas para formação de grandes flocos, de rápida sedimentação e boa compactação (YANG et al., 2015).

A Figura 15 apresenta a estrutura típicas para poliacrilamidas.

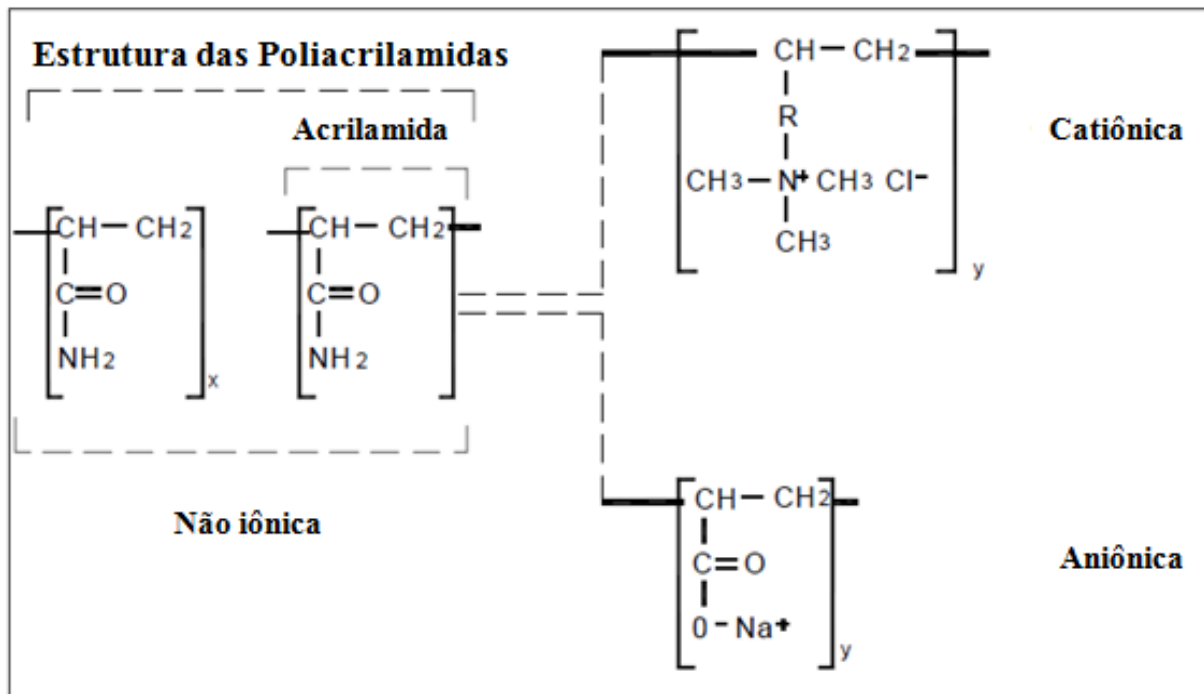


Figura 15 - Estruturas típicas para as poliacrilamidas  
 Fonte: Adaptado de YANG et al. (2015).

A Figura 16 ilustra a ação de um agente flocculante da família das poliacrilamidas aniônicas, após a etapa de coagulação com policloreto de alumínio (PAC).

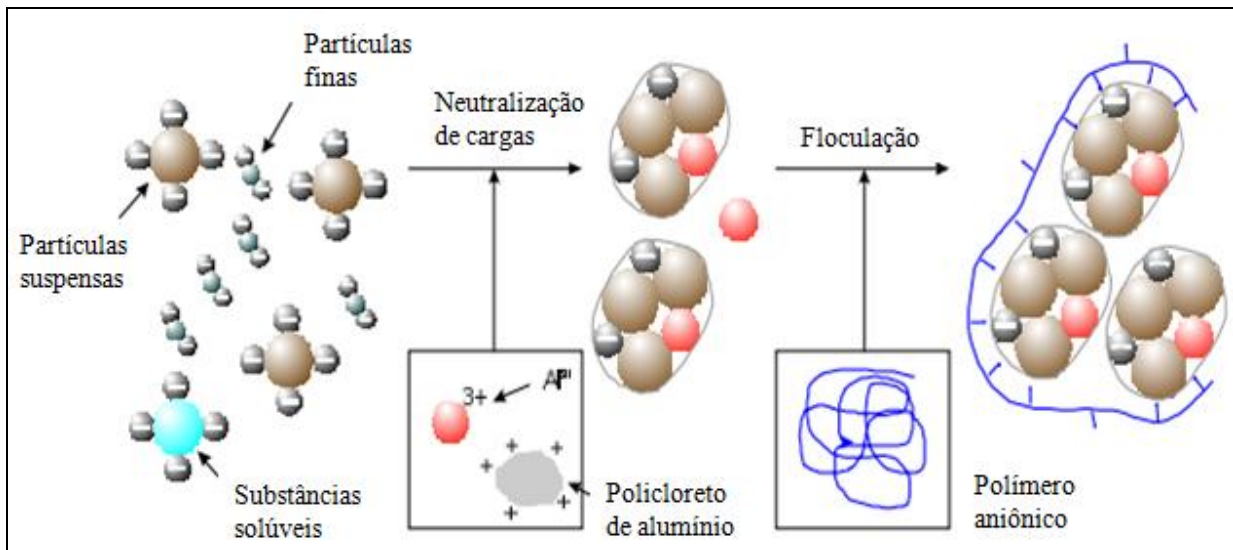


Figura 16 - Processos de coagulação com PAC e floculação com polímero aniônico  
 Fonte: Adaptado de CACHEIRA (2012)

### 3.4 - Tecnologias de tratamento de água oleosa - Trabalhos da literatura

Os efluentes de água oleosa podem ser gerados por diversas áreas industriais, dentre elas as indústrias petroquímicas, que apresentam o maior volume de geração (LI et al., 2016).

Diversas tecnologias de tratamento, tradicionais e avançadas, são aplicadas em efluentes de água oleosa, para remoção de partículas coloidais, tais como: troca iônica, filtração por membranas (microfiltração e ultrafiltração), flotação, coagulação, floculação e métodos biológicos e eletrolíticos (LEE; ROBINSON; CHONG, 2014).

No presente estudo foram adotados os métodos físico-químicos de coagulação-floculação para o tratamento de efluentes de água oleosa. Desta forma, a seguir serão apresentados artigos e publicações relacionando as aplicações destes métodos de tratamento em efluentes de água oleosa, com o propósito de analisar os resultados encontrados, a metodologia utilizada e a eficiência de cada tratamento.

#### 3.4.1 - Estudo I: FERRARI-LIMA et al., 2013

O estudo de Ferrali-Lima et al. (2013) avaliou a eficiência do tratamento combinado de coagulação/floculação seguido de fotocatalise heterogênea em efluentes de água oleosa, para remoção de poluentes e componentes tóxicos, respectivamente. Os efluentes foram coletados da caixa separadora de água e óleo (SAO) de um posto de gasolina, localizado em Maringá, no Estado do Paraná, sendo caracterizados pela presença de uma grande quantidade de hidrocarbonetos, que não são passíveis de remoção pelo processo de separação pela caixa SAO.

O processo de coagulação/floculação foi testado por meio de *jar test* com adição do coagulante Tanfloc, na concentração de 500 mg/L. A etapa de agitação lenta ocorreu a velocidade de 100 rpm por 1 minuto e a etapa de agitação rápida ocorreu a velocidade de 50 rpm por 30 minutos. E o tempo de sedimentação dos flocos foi de 2 horas.

Após o processo de coagulação/floculação, o material sobrenadante foi submetido à fotodegradação sob radiação ultravioleta (UV) e infravermelha (IV), por meio dos agentes fotocatalisadores ZnO-TiO<sub>2</sub>/UV e TiO<sub>2</sub>/IV, por um tempo de 5 horas.

Os resultados encontrados, após os processos de tratamento por coagulação/floculação e fotocatalise heterogênea, podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados do tratamento do estudo I.

Parâmetro	Amostra bruta	Após coagulação / floculação		Após fotocátalise	
		Resultado	Ef. de redução (%)	Resultado	Ef. de redução (%)
pH	6,9	6,8	-	6,8	-
DQO (mg/L)	1.363	362	73	104	92
COT (mg/L)	187	90	52	-	-
Turbidez (NTU)	326	34	90	9,58	97
Sólidos totais (mg/L)	1.287	632	51	-	-
TOG (mg/L)	56	45	18	-	-

Fonte: Adaptado de FERRARI-LIMA et al. (2013).

De acordo com os resultados, é possível observar que o tratamento de coagulação/floculação, por meio do coagulante Tanfloc, apresentou bons resultados, com 73% de remoção de DQO e 90% de remoção de turbidez, sem alterações drásticas de pH. Sendo considerada uma boa alternativa em substituição a coagulantes inorgânicos, tradicionalmente utilizados em processos de coagulação, apresentando vantagens por não necessitar de ajustes no pH do efluente, não adicionar íons metálicos ao sistema e por geralmente apresentar um lodo residual de maior biodegradabilidade.

O tratamento combinado por coagulação/floculação e fotocátalise heterogênea apresentou-se bastante eficiente no tratamento de efluentes de água oleosa, atuando na remoção de poluentes e componentes tóxicos.

### 3.4.2 - Estudo II: SANTO et al., 2012

O estudo de Santo et al. (2012) avaliou o tratamento de efluentes de água oleosa, oriundos de uma refinaria de petróleo em Portugal, por meio dos processos de coagulação/floculação e flotação por ar dissolvido (FAD).

Os coagulantes utilizados no processo foram policloreto de alumínio, sulfato de alumínio e sulfato de ferro III. No processo de floculação foi utilizado um polímero catiônico, poliacrilamida de alto peso molecular (NALCO 71408).

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados por meio de *jar test*. O pH do efluente foi variado entre os valores de 5 a 8. A etapa de agitação rápida ocorreu a uma velocidade de 150 rpm por 3 minutos, a etapa de agitação lenta ocorreu a uma velocidade de 20 rpm por 30 minutos, e o tempo de sedimentação dos flocos foi de 30 minutos. A Tabela 3 apresenta o resultado da etapa de coagulação por batelada.

Tabela 3 - Resultados do processo de coagulação do estudo II.

Sistema	Coagulantes	Concentração (mg/L)	Ef. de remoção DQO (%)	Ef. de remoção COT (%)	Ef. de remoção turbidez (%)
Batelada	Policloreto de alumínio	27,2	87	84	73
	Sulfato de Alumínio	20	78	74	75
	Sulfato de ferro III	14	67	64	66

Fonte: Adaptado de SANTO et al. (2012).

Os resultados da Tabela 3 indicam que o coagulante policloreto de alumínio apresentou os melhores resultados para o efluente em estudo, com elevados percentuais de remoção de DQO, COT e turbidez, a uma menor concentração de coagulante.

Após esta etapa, foram realizados testes de coagulação/floculação, com o coagulante policloreto de alumínio, na concentração de 28,6 mg/L, e o agente floculante poliacrilamida NALCO 71408, na concentração de 4,5 mg/L. Os testes foram realizados considerando os sistemas por batelada e contínuo, sendo que no processo contínuo foi adicionado hidróxido de sódio, para regularização do pH. A Tabela 4 apresenta os resultados desses processos.

Tabela 4 - Resultados do processo de coagulação/floculação do estudo II.

Sistema	Reagentes	Ef. de remoção DQO (%)	Ef. de remoção COT (%)	Ef. de remoção Turbidez (%)
Batelada	PAC + NALCO 71408	97	90	88
Contínuo	PAC + NaOH + NALCO 71408	85	82	81

Fonte: Adaptado de SANTO et al. (2012).

De acordo com os resultados, é possível observar que a combinação do coagulante policloreto de alumínio com o agente floculante poliacrilamida NALCO 71408, apresentou bastante eficiência, com resultados de remoção de DQO, COT e turbidez, melhores do que sem a adição do agente floculante. Outra observação seria em relação ao sistema de tratamento, pois o sistema por batelada demonstrou uma eficiência muito maior do que o sistema contínuo.

O processo de flotação por ar dissolvido (FAD) foi realizado após a etapa de coagulação/floculação, e apresentou grande eficiência na remoção de TOG, com 95% de remoção.

Desta forma, é possível constatar que o coagulante policloreto de alumínio, demonstrou maior eficiência do que o tradicional sulfato de alumínio, no tratamento de efluentes oleosos, e que a combinação deste coagulante com o agente floculante catiônico, poliacrilamida NALCO 71408, apresentou bons resultados, com elevados percentuais de remoção de DQO, COT e turbidez. Além disso, o processo de flotação por ar dissolvido, após a etapa de coagulação/floculação, apresentou elevado percentual de remoção de TOG.

### 3.4.3 - Estudo III: MANCINI et al., 2016

O estudo de Mancini et al. (2016) avaliou o tratamento de efluentes oleosos oriundos da limpeza de navios petroleiros, por meio dos processos de coagulação e adsorção em carvão ativado granular (CAG).

A Figura 17 apresenta uma esquematização do processo de tratamento, proposto no estudo.

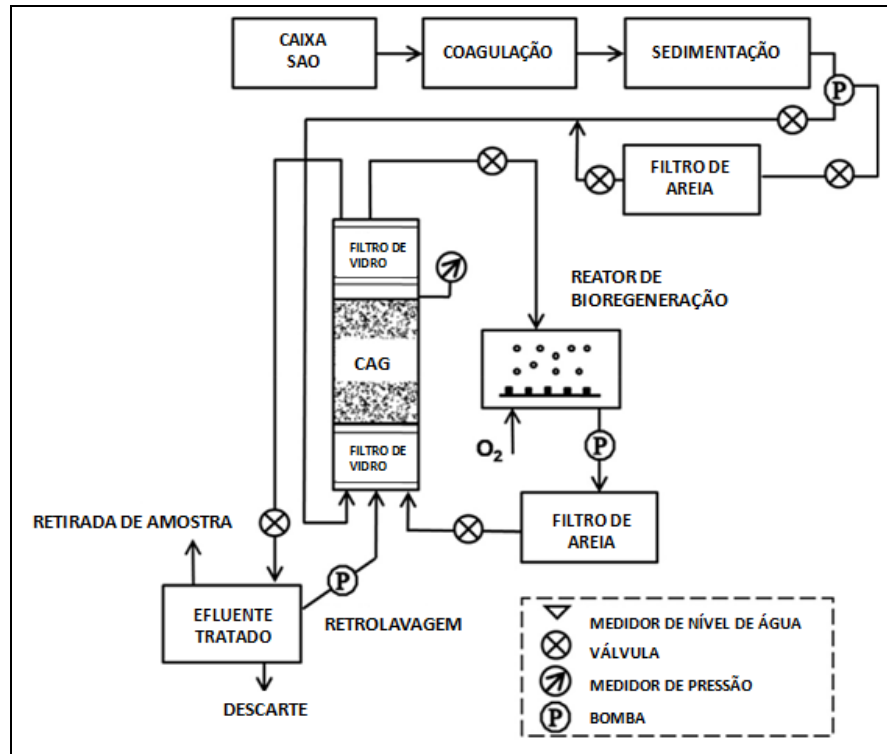


Figura 17 - Esquema de tratamento de efluentes oleosos do estudo III

Fonte: Adaptado de MANCINI et al. (2016)

As amostras de efluentes para estudo foram coletadas em um porto industrial, em Augusta, na região da Sicília, na Itália.

No processo de coagulação, foram testados os coagulantes: cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio. Os ensaios foram realizados por meio de *jar test*, pelo qual a etapa de agitação rápida ocorreu a uma velocidade de 120 rpm por 1 minuto e a etapa de agitação lenta ocorreu a uma velocidade de 30 rpm por 20 minutos. O tempo de sedimentação dos flocos foi de 90 minutos.

O efluente estudo apresentou pH neutro ( $\text{pH} = 7,0$ ), típico de efluentes oleosos, sendo variado nos valores entre: 4,0-9,0 para o coagulante cloreto férrico, 5,5-8,0 para o coagulante sulfato de alumínio e 4,0-9,0 para o coagulante policloreto de alumínio.

Em todos os casos, os ajustes de pH não apresentaram resultados muito significativos, sendo aplicado o pH inicial do efluente nos ensaios de coagulação.

A Tabela 5 apresenta os resultados do processo de coagulação, no que tange aos percentuais de remoção de DQO.

*Tabela 5 - Resultados do processo de coagulação do estudo III*

Coagulante	Concentração (mg/L)	DQO		
		Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
Cloreto Férrico	90	310	260	13
Policloreto de Alumínio	40	310	254	15
Sulfato de Alumínio	80	310	217	30

Fonte: Adaptado de MANCINI et al. (2016)

Com base nos resultados, o coagulante que apresentou maior eficiência na remoção de DQO, para o efluente em estudo, foi o sulfato de alumínio, com 30% de remoção. Para o coagulante policloreto de alumínio, não foram testadas maiores concentrações de coagulante, como para os demais coagulantes, pois, a 40 mg/L, o volume de lodo residual gerado já era elevado, o que aumenta os custos de tratamento.

#### **3.4.4 - Estudo IV: SANTOS et al., 2014**

O estudo de Santos et al. (2014) avaliou o tratamento primário de efluentes de água oleosa oriundos de uma indústria petroquímica, por meio dos processos de coagulação e floculação.

Os coagulantes utilizados foram cloreto férrico, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio. Também foi utilizado, no processo, o agente floculante Magnafloc, polímero aniônico, da família das poliacrilamidas.

Os ensaios foram realizados em *Jar Test*. As concentrações ótimas dos coagulantes foram de 300 mg/L para os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio e de 150 mg/L para o coagulante policloreto de alumínio. No caso do polímero aniônico Magnafloc, as concentrações ótimas foram de 1,5 mg/L na reação com o cloreto férrico e de 1,0 mg/L nas reações com o sulfato de alumínio e policloreto de alumínio.

Os resultados dos processos de coagulação e floculação são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados do processo de coagulação do estudo IV

Coagulante	pH de reação	Eficiência de remoção de turbidez		Eficiência de remoção de TOG	
		Sem Magnafloc (%)	Com Magnafloc (%)	Sem Magnafloc (%)	Com Magnafloc (%)
Cloreto Férrico	9,0	90	92,8	91,6	86,8
Sulfato de Alumínio	9,0	93,5	97,3	91,5	93,3
Policloreto de Alumínio	8,0	96,5	98,2	91,2	95

Fonte: Adaptado de Santos et al. (2014)

De acordo com os resultados, é possível observar que o coagulante policloreto de alumínio apresentou os melhores resultados na remoção de turbidez e teor de óleos e graxas para o efluente oleoso em estudo. A adição do polímero aniônico Magnafloc na reação com o coagulante policloreto de alumínio potencializaram os resultados, indicando boa eficiência no tratamento desse tipo de efluente.

#### 3.4.5 - Estudo V: PAULO et al., 2013

O estudo de Paulo et al. (2013) avaliou o tratamento de efluentes de água produzida, oriundos da estação de tratamento de efluentes da Petrobras (UO-RNCE), localizada em Natal, Rio Grande do Norte. As amostras foram recolhidas após o processo de separação de água e óleo, da estação.

O estudo avaliou o processo de flotação por ar dissolvido, com a aplicação do coagulante natural (não convencional) a base do óleo da semente de *Moringa oleifera* e coagulante orgânico comercial Tanfloc SG.

Primeiramente a amostra passou por um processo de agitação, por meio de um agitador mecânico, a uma velocidade de 1.000 rpm durante 5 minutos. Após essa etapa, a câmara de saturação foi preenchida com água destilada a pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup> com tempo de saturação de 20 minutos. Depois foram realizados os testes de floculação, pelo qual foram adicionados na célula de floculação: o efluente, na quantidade de 1 litro, e os respectivos coagulantes. A etapa de agitação rápida se deu a uma velocidade de 530 rpm durante 3 minutos e a de agitação lenta ocorreu a uma velocidade de 90 rpm durante 20 minutos. Sendo que, para o processo com o coagulante Tanfloc SG, o tempo de agitação lenta foi reduzido para 10 minutos, pelo fato dos flocos formados serem maiores e se formarem mais rapidamente. Depois do processo de agitação, a válvula de saída de água saturada é aberta e inicia-se a etapa de admissão da água saturada com ar, com taxa de recirculação de 20%. O tempo de flotação para todos os experimentos foi de 10 minutos.

A Tabela 7 apresenta os resultados dos processos de tratamento.



Tabela 7- Resultados do processo de tratamento do estudo V

Coagulante	Concentração (mg/L)	Eficiência de remoção de turbidez (%)
Não convencional	50	92
Tanfloc SG	100	96

Fonte: Adaptado de Santos et al. (2014)

De acordo com os resultados, foi possível verificar que o coagulante não convencional, a base de óleo de *Moringa oleifera*, podem ser aplicados no tratamento de efluentes oleosos, apresentando boa eficiência de remoção de turbidez a uma concentração menor do que o coagulante comercial Tanfloc SG. Contudo, devido as facilidades do processo, de uma forma geral, o uso do coagulante comercial, tende a ser mais aplicável na indústria do que o natural.

### 3.4.6 - Resumo dos resultados de cada estudo

Os cinco estudos apresentaram experimentos de coagulação/floculação de efluentes de água oleosa, pelos quais é possível observar que os coagulantes em estudo, Tanfloc SG, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio, demonstraram bastante eficiência. A Tabela 8 apresenta um resumo dos resultados de cada estudo.

Tabela 8 - Resumo dos resultados de cada estudo

Estudo	Coagulação/Floculação		Eficiência de remoção			
	Produto	Concentração (mg/L)	Turbidez (NTU)	DQO (%)	COT (%)	TOG (%)
I	Tanfloc	500	90	73	52	18
II	PAC	27,2	73	87	84	-
	Sulfato de Alumínio	20	75	78	74	-
	Sulfato de Ferro III	14	66	67	64	-
	PAC + Poliacril. Catiônica	28,6 4,5	88	97	90	-
III	Cloreto Férrico	90	-	13	-	-
	Sulfato de Alumínio	80	-	30	-	-
	PAC	40	-	15	-	-
IV	Cloreto Férrico + Poliacril. Aniônica	300 1,5	92,8	-	-	86,8
	Sulfato de Alumínio + Poliacril. Aniônica	300 1,0	97,3	-	-	93,3
	PAC + Poliacril. Aniônica	150 1,0	98,2	-	-	95
V	<i>Moringa oleifera</i>	50	92	-	-	-
	Tanfloc SG	100	96	-	-	-

De acordo com os estudos II, III e IV foi possível observar que o coagulante policloreto de alumínio apresentou, de uma forma geral, melhor desempenho do que o coagulante tradicional, sulfato de alumínio.

E, conforme os estudos I e V, o coagulante Tanfloc SG, também demonstrou bom desempenho no tratamento de água oleosa, representando uma alternativa mais sustentável, por utilizar de fontes renováveis em sua fabricação e por, em geral, proporcionar a geração de um lodo residual de caráter mais biodegradável.

Comparando os estudos II e IV, a aplicação do polímero poliacrilamida aniônico demonstrou maior eficiência na remoção de turbidez, do que o poliacrilamida catiônico, para o tratamento de efluentes de água oleosa.

## **4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

### **4.1 - Coleta e preservação de amostras**

A coleta das amostras ocorreu em 20 de agosto de 2014, em uma unidade terrestre de recebimento do efluente em questão, localizada na cidade de Duque de Caxias, Estado do Rio de Janeiro. Nesta unidade não é realizado nenhum tratamento prévio do efluente, apenas o armazenamento do efluente, para posterior envio para uma estação de tratamento de efluentes industriais.

As etapas de coleta e preservação da amostra seguiram o disposto pela Norma Brasileira NBR 9.898 de 1987 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

As amostras foram acondicionadas em recipiente térmico com gelo e direcionadas para Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (LABTARE), do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), para realização dos experimentos. O tempo decorrido de transporte das amostras foi de aproximadamente uma hora.

### **4.2 - Caracterização da água oleosa**

As amostras de efluente de água oleosa, utilizadas no presente trabalho, foram provenientes de unidades marítimas, atuantes em processos perfuração de poços de petróleo, na Bacia de Santos, localizada na cidade do Rio de Janeiro.

Os processos relacionados à geração do efluente são limpeza, manutenção de máquinas e equipamentos, drenagem de áreas contaminadas e demais atividades realizadas na unidade marítima.

Os efluentes de água oleosa são armazenados em tanques, sem tratamento prévio, até o posterior transporte para tratamento terrestre.

A caracterização da água oleosa foi realizada por meio de estudos de bancada, sendo avaliados os parâmetros de pH, turbidez (NTU), DQO (mg/L), DBO (mg/L), TOG (mg/L), para verificação da eficiência do tratamento.

Após as etapas de tratamento, além dos parâmetros testados inicialmente na caracterização, foram avaliados ainda os parâmetros de resíduo oleoso flotado (mL/L), sólidos sedimentáveis (mL/L) e sólidos suspensos (mg/L).

A Tabela 9 apresenta o detalhamento dos processos de análise, com as informações dos equipamentos utilizados, metodologias aplicadas e referências normativas.

*Tabela 9 - Metodologia de análises utilizadas*

<b>Parâmetro</b>	<b>Equipamento</b>	<b>Metodologia aplicada</b>	<b>Referência normativa</b>
pH	pHmetro acoplado a um eletrodo combinado de vidro	Potenciometria direta	APHA 2320
Turbidez	Turbidímetro de mesa	Método nefelométrico	APHA 2130
DQO	Digestor e Espectofotômetro	Método Calorimétrico com refluxo fechado	ABNT NBR 10357/188
DBO	Incubadora de DBO	Método de incubação	ABNT NBR 12614/1992
TOG	Espectrômetro	Espectroscopia no infravermelho	ASTM D 2621, D 2702, D 3677 e E 1252
Resíduo oleoso flotado	Cone de Imhoff de vidro de 1000 mL	Método do Cone de Imhoff	ABNT NBR 10561/1998
Sólidos sedimentáveis	Cone de Imhoff de vidro de 1000 mL	Método do Cone de Imhoff	ABNT NBR 10561/1998
Sólidos suspensos totais	Balança analítica, mufla e estufa regulável com termostato	Gravimetria	ABNT NBR 10664/1989

### 4.3 - Coagulantes e floculantes

No presente estudo, foram avaliados os coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio. Além do agente floculante de caráter aniônico, Magnafloc.

O preparo das soluções ocorreu por meio da adição do soluto em pó em um balão volumétrico de 1 litro contendo água destilada. A pesagem do soluto foi realizada por meio de balança analítica de precisão digital (marca SHIMADZU - modelo AW220).

A Tabela 10 apresenta as dosagens de soluto aplicadas em cada solução.

*Tabela 10 - Dosagens de soluto em cada solução*

Coagulantes	Dosagem de soluto por litro de solução (g/L)
Tanfloc SG	10
Sulfato de Alumínio	40
Policloreto de Alumínio	52
Magnafloc	0,5

### 4.4 - Testes de clarificação por coagulação/floculação

Nos testes de clarificação por coagulação/floculação foram utilizados os coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) e o coagulante orgânico Tanfloc SG.

Para auxiliar a floculação, o polímero aniônico Magnafloc® LT27, produzido pela empresa BASF, de elevado peso molecular foi utilizado para a formação de pontes com os microflocos formados na coagulação.

Os ensaios foram realizados por meio de *Jar Test* (ou teste de jarros), sendo avaliados as condições ideais para os processos de coagulantes e floculação. Nos ensaios, foram adicionados dois litros de amostra em cada *becker*, sob agitação máxima, a 120 rpm por 1,5 minutos, caracterizando a etapa de agitação rápida. Após a agitação rápida, as amostras foram agitadas vagarosamente, a 60 rpm por 10 minutos, caracterizando a etapa de agitação lenta.

Inicialmente, foram realizados ensaios de análise do pH ideal para coagulação, fixando a concentração dos coagulantes em 500 mg/L e variando pH entre 5,0 a 9,0, por meio da adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e cal hidratada ( $Ca(OH)_2$ ). A Tabela 11 apresenta as diferentes concentrações de ácido sulfúrico e cal hidratada para o processo de variação do pH.

Tabela 11 - Concentração de agente regulador nos processos variação do pH

Agente regulador de pH	Concentração de agente regulador de pH				
	5,0	6,0	7,2*	8,0	9,0
Ácido Sulfúrico (mol/L)	0,035	0,019	-	-	-
Cal Hidratada (mg/L)	-	-	-	160	300

\* pH natural do efluente.

De acordo com os resultados de turbidez, no efluente clarificado, foi definido o pH ideal para cada coagulante a ser aplicado nos processos de tratamento.

Após a determinação do pH ideal, foram analisadas as concentrações ideais de cada coagulante, para o processo. As concentrações foram variadas entre 200, 350, 500 e 650 mg/L. De acordo com os resultados de turbidez e DQO, no efluente clarificado, foram definidas as concentrações ideais de cada coagulante.

Definidas as concentrações ideais de cada coagulante, analisou-se a eficiência do processo, por meio da adição do agente floculante Magnafloc® LT27, na etapa de agitação lenta. Para todos os ensaios a concentração do agente floculante adotada foi de 3 mg/L.

Ao término da etapa de agitação lenta, o equipamento de *Jar Test*, foi desligado. Com o auxílio de um bastão de vidro, cada amostra foi misturada e inserida em um cone de Imhoff de vidro de 1000 mL, e aguardou-se pelo tempo de decantação completo dos flocos, referente a cada ensaio.

Após a etapa de decantação, foram verificados os parâmetros de tempo de decantação (min), resíduo oleoso flotado (mL/L), sólidos sedimentados (mL/L).

As análises dos demais parâmetros, pH, turbidez (NTU), DQO (mg/L), DBO (mg/L), TOG (mg/L), sólidos suspensos totais (mg/L), foram realizadas no efluente clarificado. Contudo, como em todos os ensaios de *Jar Test* as amostras apresentaram sobrenadante de resíduo oleoso flotado, para coleta do efluente clarificado, seguiu-se o seguinte processo:

- Decantação dos sólidos suspensos, após as etapas com *Jar Test*;
- Extração do sobrenadante de resíduo oleoso flotado, por gravidade, por meio de uma mangueira de borracha, transferindo-o para um béquer de vidro de 500 mL;
- Decantação dos sólidos em suspensão, por conta da agitação do processo de remoção do sobrenadante de resíduo oleoso flotado;
- Extração do efluente clarificado, com pipeta volumétrica de vidro de 10 mL.

De acordo com os resultados dos parâmetros analisados (turbidez, DQO, DBO, TOG, tempo de sedimentação, sólidos sedimentados e sólidos suspensos totais), foi realizada uma comparação entre os fatores de eficiência de tratamento com o custo com produtos químicos e descarte de resíduos (resíduo oleoso flotado e lodo residual).

No Capítulo 5, a seguir, são apresentados os resultados dos experimentos realizados e uma análise de custos. No Capítulo 6, são apresentadas as conclusões.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos ensaios de coagulação e floculação, a eficiência de clarificação de efluentes de água oleosa foi testada por meio de processos de coagulação/floculação, com a aplicação dos agentes coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC), combinados com o floculante aniônico Magnafloc® LT27.

Os resultados de cada ensaio são apresentados no item 5.1, com uma comparação entre a eficiência de cada um dos três coagulantes, com base nos parâmetros de: pH, turbidez, DQO, DBO, TOG, resíduo oleoso flotado, sólidos sedimentados e sólidos suspensos totais.

### 5.1 - Ensaio de caracterização do efluente de água oleosa

A amostra de efluente de água oleosa, em estudo, foi analisada, considerando os parâmetros de pH, turbidez, TOG, DBO e DQO.

A Figura 18 apresenta o aspecto visual da amostra oleosa usada neste trabalho e a Tabela 12 apresenta os dados de caracterização, com base nos parâmetros citados na Tabela 8.



*Figura 18 - Amostras de água oleosa utilizadas no presente estudo.*  
Fonte: Autora.

Tabela 12 - Caracterização da amostra de água oleosa em estudo

Parâmetros da amostra acima dos limites de tolerância	Valores	Limite mais restritivo	Legislação mais restritiva
pH	7,2	5,0 – 9,0	NT-202
Turbidez (NTU)	1.365	40	CONAMA 357
Óleos e graxas minerais (mg/L)	315	20	NT-202 / CONAMA 430
DBO (mg/L)	43.916	120	CONAMA 430
DQO (mg/L)	159.400	250	DZ-205

Conforme é possível verificar na Tabela 12, a água oleosa em estudo apresenta em sua composição altos teores de óleos e graxas e matéria orgânica, além de um pH neutro, típico de efluentes oleosos, conforme apresentado nos trabalhos da literatura expostos no item 3.4 deste trabalho.

## 5.2 - Ensaio para determinação do pH ideal para cada coagulante

Conforme mencionado no item 4.4, para determinação do pH ideal na utilização de cada coagulante, foram realizados ensaios variando o valor do pH entre 5,0 a 9,0.

A Tabela 13 e a Figura 19 apresentam os resultados desse processo.

Tabela 13 - Resultados do processo de determinação do pH ideal para cada coagulante

pH	Tanfloc SG [500 mg/L]		Sulfato de Alumínio [500 mg/L]		PAC [500 mg/L]	
	Turbidez (NTU)	Ef. de remoção (%)	Turbidez (NTU)	Ef. de remoção (%)	Turbidez (NTU)	Ef. de remoção (%)
5,0	45,0 ± 0,6	96,7	50,6 ± 0,6	96,3	62,0 ± 0,8	95,5
6,0	30,6 ± 0,4	97,8	46,2 ± 0,6	96,6	51,5 ± 0,6	96,2
7,2*	26,8 ± 0,3	98,0	39,7 ± 0,5	97,1	37,7 ± 0,5	97,2
8,0	29,8 ± 0,4	97,8	36,5 ± 0,5	97,3	31,5 ± 0,4	97,7
9,0	30,0 ± 0,4	97,8	31,6 ± 0,4	97,7	19,5 ± 0,2	98,6

\* pH natural do efluente.

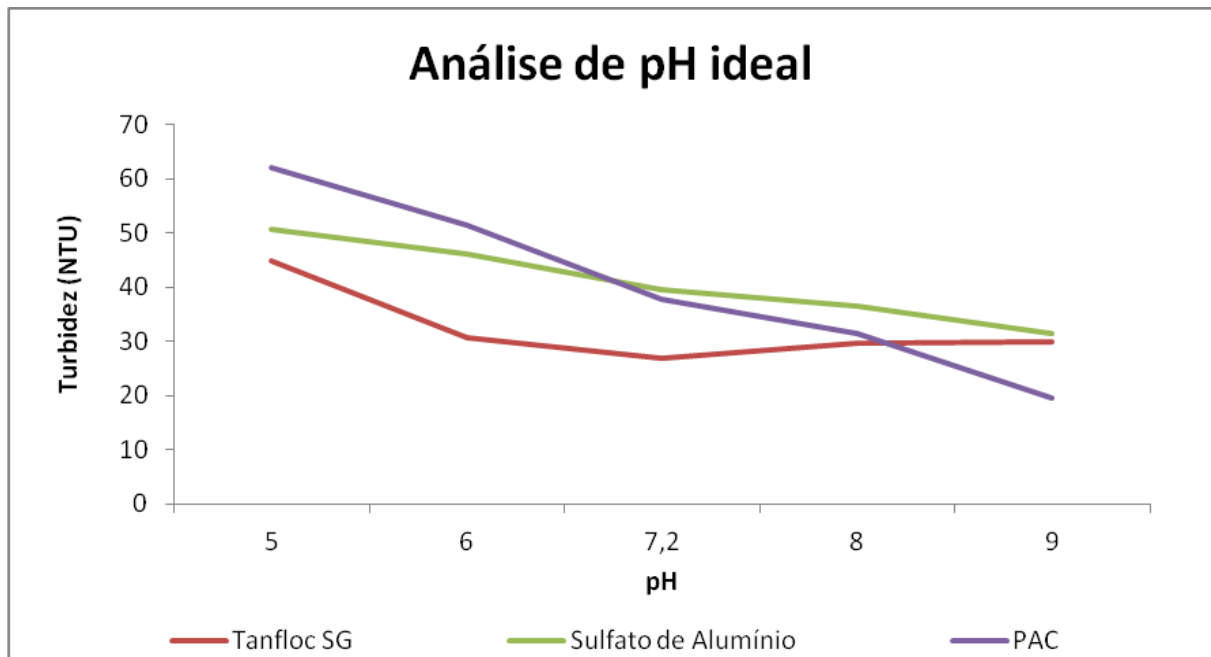


Figura 19 - Resultados de turbidez em relação à variação do pH da amostra.  
Fonte: Autora.

De acordo com os resultados da Tabela 13 e Figura 19 é possível observar que para o coagulante orgânico Tanfloc SG o pH ideal é o de 7,2, que é o natural do próprio efluente, o que representa uma economia para o processo, pela não aplicação de agentes reguladores de pH. Para os coagulantes inorgânicos, sulfato de alumínio e PAC, os melhores resultados foram encontrados com pH 9,0, necessitando que o efluente tenha o valor de pH ajustado para tal.

### 5.3 - Ensaios para determinação da concentração ideal para cada coagulante

Após a identificação do pH ideal, foram realizados testes para identificação da concentração ideal de cada coagulante, considerando uma variação entre 200, 350, 500 e 650 mg/L.

A Tabela 14 e a Figura 20 apresentam os resultados dos ensaios realizados.

Tabela 14 - Resultados do processo de determinação da concentração ideal para cada coagulante

Concentração (mg/L)	Tanfloc SG		Sulfato de Alumínio		PAC	
	Turbidez (NTU)	Eficiência de Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Eficiência de Remoção (%)	Turbidez (NTU)	Eficiência de Remoção (%)
200	45,4 ± 0,6	96,7	55,3 ± 0,7	95,9	41,5 ± 0,5	97,0
350	38,5 ± 0,5	97,2	44,8 ± 0,6	96,7	32,4 ± 0,4	97,6
500	26,8 ± 0,3	98,0	31,6 ± 0,4	97,7	19,5 ± 0,2	98,6
650	25,3 ± 0,3	98,1	19,8 ± 0,2	98,5	24,3 ± 0,3	98,2



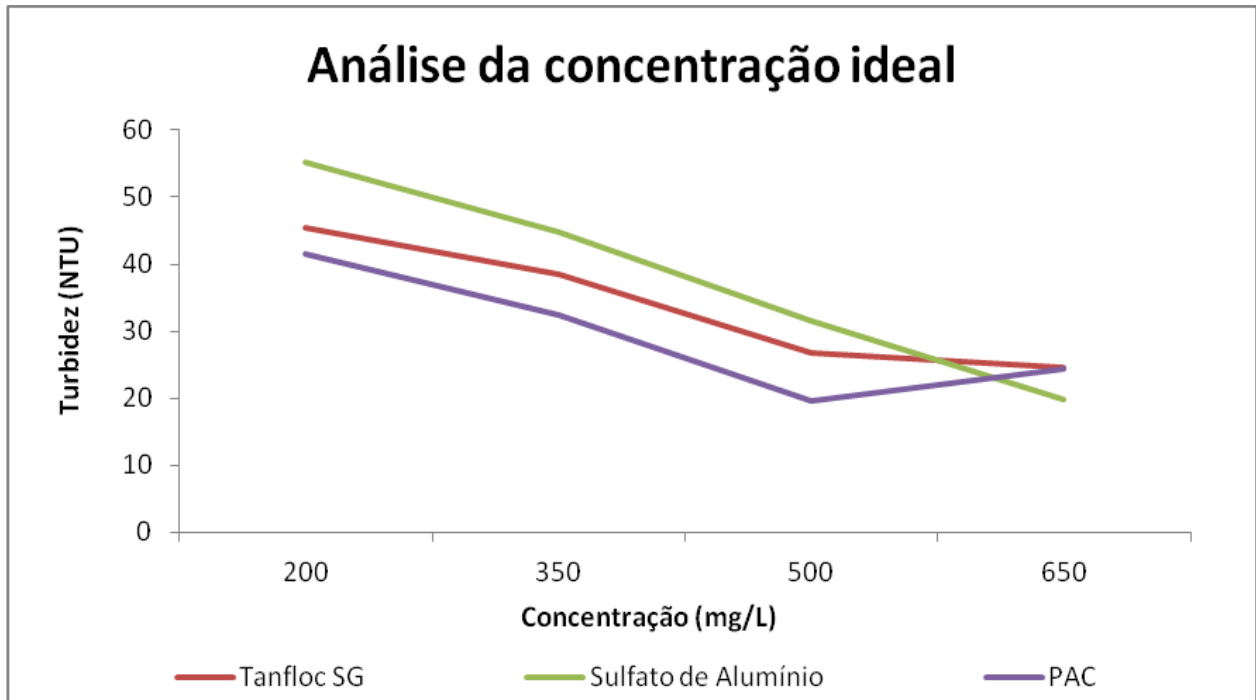


Figura 20 - Resultados de turbidez em relação à variação da concentração da amostra.  
Fonte: Autora.

De acordo com os resultados, para o coagulante orgânico, Tanfloc SG, a concentração ideal de coagulante, a pH de 7,2, foi de 500 mg/L, com 98% de remoção de turbidez. Para o sulfato de alumínio, a concentração ideal foi de 650 mg/L e para o PAC, foi de 500 mg/L, ambos a pH de 9,0, com percentuais de remoção de turbidez de 98,5% e 98,6%, respectivamente.

#### 5.4 - Ensaio de coagulação/floculação com o polímero Magnafloc® LT27

Diante da definição dos valores de pH e concentração ideais para cada coagulante, foram realizados ensaios de coagulação/floculação, considerando a combinação dos coagulantes em estudo, com o polímero aniônico, da família das poliacrilamidas, Magnafloc® LT27. A concentração do polímero foi fixada em 3 mg/L, para todos os coagulantes

A Figura 21 apresenta o aspecto visual do efluente para os ensaios com os coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e PAC, respectivamente, sem e com a adição do polímero Magnafloc® LT27.

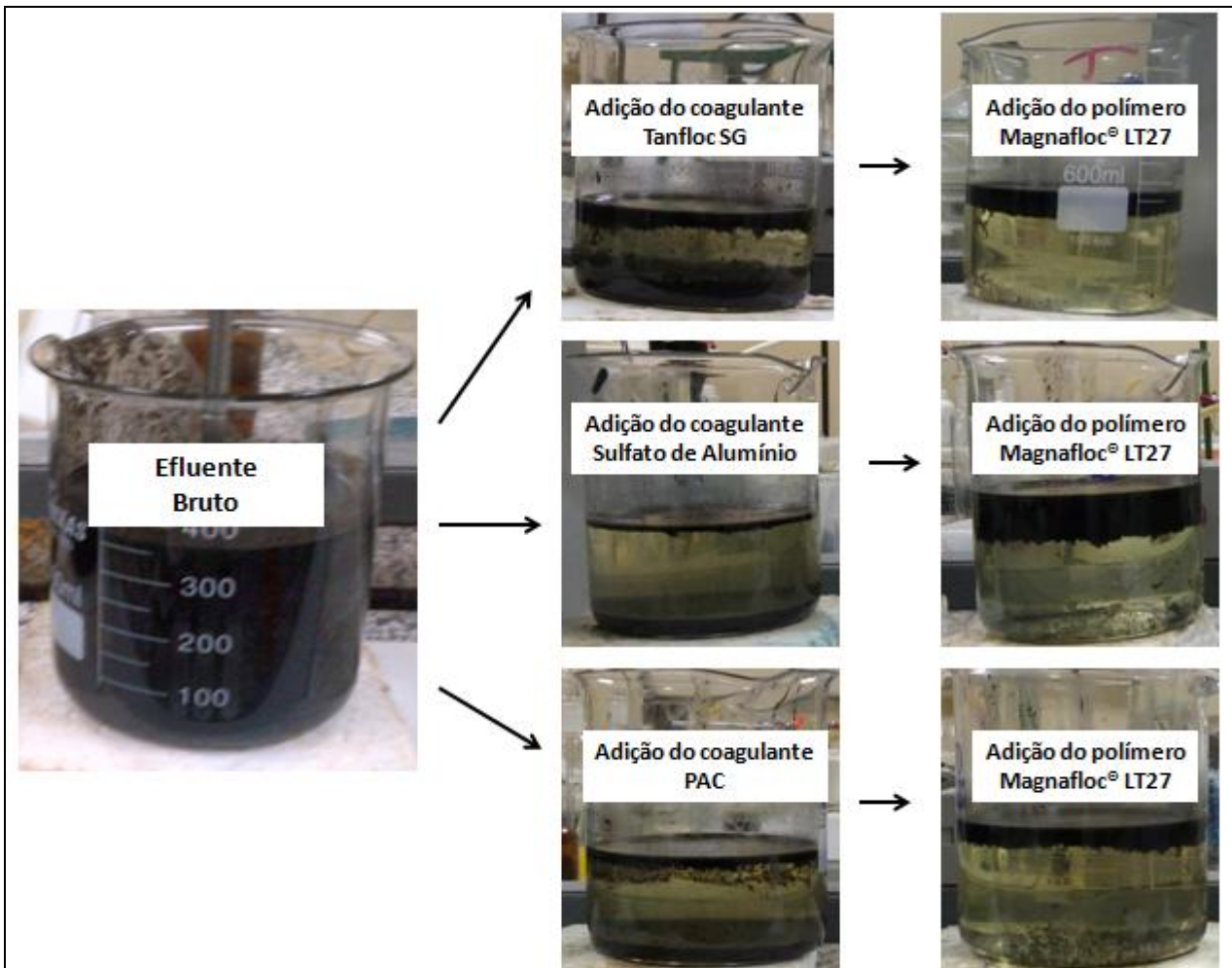


Figura 21 - Resultado dos ensaios com coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e PAC, sem e com adição de polímero Magnafloc® LT27.

Fonte: Autora.

De acordo com a Figura 21 é possível observar que a adição do polímero Magnafloc® LT27 ocasionou a aglutinação dos flocos, proporcionando um efluente final mais clarificado. No entanto, os flocos aglutinados flotaram, certamente pela presença de óleo emulsionado aglutinado. Este resultado sugere que a separação sólido/líquido deva ser processada por processos de flotação.

Conforme indicado nos estudos do item 3.4, os coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e PAC atuaram de forma a proporcionar a clarificação do efluente de água oleosa. Nos estudos II e V, do item 3.4, a aplicação de um flotor por ar dissolvido combinado com processos de coagulação e floculação, apresentou bastante eficiência, sendo esta aplicação sugerida para trabalhos futuros, em complemento ao presente estudo.

A Tabela 15 apresenta os resultados dos parâmetros analisados nos processos de coagulação/floculação, dos três coagulantes, sem e com a adição do polímero Magnafloc® LT27.

Tabela 15 - Resultados dos processos de coagulação/floculação com os coagulantes deste estudo

Parâmetros	Tanfloc SG [500 mg/L – pH 7,2]				Sulfato de Alumínio [650 mg/L – pH 9,0]				PAC [500 mg/L – pH 9,0]			
	Sem adição de polímero		Com adição de polímero		Sem adição de polímero		Com adição de polímero		Sem adição de polímero		Com adição de polímero	
	Resultado	Eficiência de Remoção (%)	Resultado	Eficiência de Remoção (%)	Resultado	Eficiência de Remoção (%)	Resultado	Eficiência de Remoção (%)	Resultado	Eficiência de Remoção (%)	Resultado	Eficiência de Remoção (%)
Turbidez (NTU)	26,8 ± 0,3	98,0	<b>9,7 ± 0,1</b>	<b>99,3</b>	19,8 ± 0,2	98,5	16,1 ± 0,2	98,8	<b>19,5 ± 0,2</b>	<b>98,6</b>	12,3 ± 0,2	99,1
DQO (mg/L)	<b>1903 ± 49,8</b>	<b>98,8</b>	719 ± 17,4	99,5	2083 ± 32,8	98,7	850 ± 13,4	99,5	2055 ± 32,3	98,7	<b>705 ± 11,1</b>	<b>99,6</b>
DBO (mg/L)	665 ± 10,5	98,5	360 ± 5,7	99,2	<b>650 ± 10,2</b>	<b>98,5</b>	340 ± 5,3	99,2	685 ± 10,8	98,4	<b>336 ± 5,3</b>	<b>99,2</b>
DBO/DQO	0,3	-	0,5	-	0,3	-	0,4	-	0,3	-	0,5	-
TOG (mg/L)	41 ± 0,4	99,9	15 ± 0,1	99,9	60 ± 0,54	99,8	19 ± 0,17	99,9	<b>36 ± 0,3</b>	<b>99,9</b>	<b>11 ± 0,1</b>	<b>99,9</b>
Tempo de sedimentação (min)	<b>30</b>	-	<b>20</b>	-	55	-	40	-	45	-	30	-
Resíduo oleoso flotado (mL/L)	100	-	133	-	65	-	267	-	113	-	200	-
Sólidos sedimentados (mL/L)	<b>33</b>	-	<b>3</b>	-	100	-	50	-	140	-	17	-
Sólidos suspensos totais (mg/L)	<b>410</b>	-	<b>368</b>	-	495	-	461	-	420	-	373	-

Os resultados apresentados na Tabela 15 indicam que os três coagulantes apresentaram de uma forma geral, resultados muito próximos e boa eficiência de tratamento, com eficiência de remoção de turbidez, DQO, DBO e TOG acima de 98%.

Assim como nos estudos II e IV, do item 3.4, nos quais a adição do polímero aumentou a eficiência de remoção de turbidez, a adição do polímero aniônico Magnafloc® LT27 apresentou bom desempenho em todos os ensaios, proporcionando menor geração de lodo residual, maior geração de resíduo oleoso flotado e menor tempo de sedimentação.

Em relação aos parâmetros de turbidez e TOG, os percentuais de remoção foram acima de 99% e os resultados se enquadraram dentro nos limites para descarte.

Em relação aos resultados de DQO e DBO, todos os ensaios apresentaram percentuais de remoção acima de 99% para os dois parâmetros. Contudo, os valores encontrados ainda encontram-se fora dos limites para descarte, indicando a necessidade de aplicação de um tratamento complementar, para adequação aos limites necessários, conforme descrito na Tabela 12.

Quanto a relação DBO/DQO, segundo Metcalf & Eddy (2003), a mesma apresenta o nível de biodegradabilidade do efluente, indicando se o mesmo é passível de tratamento biológico ou não. Como os resultados encontrados foram em torno de 0,5, o efluente estaria dentro da faixa (entre 0,2 e 0,5) de facilmente tratável por processos biológicos.

Quanto ao teor de sólidos suspensos totais, os coagulantes Tanfloc SG e PAC apresentaram os melhores resultados com 368 e 373 mg/L, 20% a menos do que o coagulante sulfato de alumínio, com 461 mg/L.

### **5.5 - Análise econômica**

De forma a complementar os experimentos realizados, foi feita uma análise econômica dos custos envolvidos com a aquisição de produtos químicos e com o descarte de resíduos (resíduo oleoso flotado e lodo residual).

Os valores de aquisição dos produtos foram adquiridos diretamente com os fabricantes e os custos de destinação dos resíduos, com uma empresa que realiza o tratamento.

A Tabela 16, a seguir, apresenta a relação dos custos envolvidos, comparando os processos de coagulação com Tanfloc SG, sulfato de alumínio e PAC, com a adição do agente floculante Magnafloc® LT27.

Tabela 16 - Relação de custos do tratamento de coagulação/floculação deste estudo

Parâmetros	Coagulantes		
	Tanfloc SG	Sulfato de Alumínio	PAC
Quantidade – Produtos químicos	500 mg/L <sub>ef</sub>	650 mg/L <sub>ef</sub>	500 mg/L <sub>ef</sub>
Valor unitário – Prod. Químicos	U\$ 462,78/ton	U\$ 209,28/ton	U\$ 298,71/ton
<b>Custo – Produtos químicos</b>	<b>U\$ 0,23/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 0,14/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>\$ 0,15/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>
Quantidade – Cal	-	300 mg/L <sub>ef</sub>	300 mg/L <sub>ef</sub>
Valor unitário – Cal	U\$ 235,81/ton	U\$ 235,81/ton	U\$ 235,81/ton
<b>Custo – Cal</b>	<b>-</b>	<b>U\$ 0,07/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 0,07/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>
Quantidade – Magnafloc® LT27	3 mg/L <sub>ef</sub>	3 mg/L <sub>ef</sub>	3 mg/L <sub>ef</sub>
Valor unitário – Magnafloc® LT27	U\$ 3033,12/ton	U\$ 3033,12/ton	U\$ 3033,12/ton
<b>Custo – Magnafloc® LT27</b>	<b>U\$ 0,01/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 0,01/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 0,01/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>
Volume – Resíduo oleoso flotado	0,13 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>	0,25 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>	0,2 m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>
Valor – Destinação do resíduo oleoso	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> *	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> *	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> *
<b>Custo – Destinação do resíduo oleoso</b>	<b>U\$ 19,05/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 35,38/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 28,65/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>
Volume – Lodo	0,003 ton/m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>	0,05 ton/m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>	0,017 ton/m <sup>3</sup> <sub>ef</sub>
Valor – Destinação do lodo	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> **	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> **	U\$ 143,26/m <sup>3</sup> **
<b>Custo – Destinação do lodo</b>	<b>U\$ 0,43/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 7,16/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 2,43/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>
<b>Custo total</b>	<b>U\$ 19,72/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 42,76/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>	<b>U\$ 31,32/m<sup>3</sup><sub>ef</sub></b>

\* Destinação: blend para fins de coprocessamento em uma Unidade de Tratamento no Estado do Rio de Janeiro.

\*\* Destinação: aterro industrial classe I no Estado de São Paulo.

Com base nos resultados apresentados, o processo de tratamento, por meio do coagulante Tanfloc SG combinado com o agente floculante apresentou os menores custos de tratamento, representando 54% a menos do que o processo com o coagulante sulfato de alumínio e 37% a menos do que o processo com o coagulante PAC.

## 6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados do presente estudo, os processos de coagulação/floculação com os coagulantes Tanfloc SG, sulfato de alumínio e policloreto de alumínio (PAC) combinados com o agente floculante Magnafloc® LT27, apresentaram bom desempenho no tratamento de água oleosa.

A adição do polímero ao processo proporcionou maior eficiência ao tratamento, apresentando redução na geração de lodo residual em torno de 90% nos processos com Tanfloc SG e PAC, e redução no tempo de sedimentação dos flocos em suspensão em torno de 30% em todos os processos, quando comparado com o tratamento sem adição do polímero.

Os ensaios apresentaram resultados muito próximos, com percentuais de remoção de turbidez, DQO, DBO e TOG, acima de 99%. Apesar dos resultados, apenas os parâmetros de turbidez e TOG enquadram-se nos limites para descarte conforme legislação vigente, NT-202, DZ-205, CONAMA 357 e CONAMA 430. Estes resultados indicam a necessidade de um tratamento complementar ao presente estudo.

Quanto à análise econômica dos custos envolvidos com aquisição de produtos químicos e descarte de resíduos (resíduo oleoso flotado e lodo residual), o processo combinando o coagulante Tanfloc SG com o agente floculante Magnafloc® LT27, apresentou o menor custo total, sendo 54% e 37% menor do que os custos envolvendo os processos com os coagulantes sulfato de alumínio e PAC, respectivamente.

Sendo assim, em relação ao tratamento de água oleosa, tanto o coagulante orgânico Tanfloc SG quanto os coagulantes inorgânicos, sulfato de alumínio e PAC, apresentaram boa eficiência de remoção de turbidez, DQO, DBO e TOG, com percentuais acima de 98%. Contudo, em relação aos custos de tratamento, o coagulante Tanfloc SG, demonstrou ser mais vantajoso economicamente, seguido do coagulante PAC.

Além da vantagem econômica, o coagulante Tanfloc SG também apresenta vantagens de caráter ambiental. Trata-se de um coagulante orgânico, de baixa toxicidade (não adiciona íons metálicos ao meio) e que apresenta geração de lodo residual reduzida e caráter mais biodegradável.

O coagulante Tanfloc SG demonstrou ser uma alternativa sustentável e viável ao tradicional sulfato de alumínio no tratamento de efluentes de água oleosa. Contudo, há a necessidade de um tratamento complementar para enquadramento dos parâmetros de DQO e DBO aos limites de lançamento. No item 7, é apresentada uma proposta para complemento do presente estudo.

## 7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

A escolha da tecnologia a ser aplicada em um processo de tratamento de efluentes varia de acordo com o tipo de efluente e a finalidade do tratamento, como por exemplo, disposição do em corpos hídricos ou reuso em processos industriais, o que interfere diretamente na qualidade e no custo final do tratamento.

Conforme resultados do presente trabalho, para enquadramento do efluente nos padrões de descarte, conforme descrito a Tabela 10, há a necessidade da aplicação de um tratamento complementar.

A Tabela 17 apresenta um detalhamento do tratamento complementar proposto, a ser aplicado em estudos futuros, para o tratamento de efluentes de água oleosa, em complemento a etapa físico-química abordada no presente trabalho.

*Tabela 17 - Proposta de tratamento complementar para estudos futuros*

Tipo de tratamento	Tecnologia aplicada
Preliminar	Gradeamento mecânico com peneira rotativa
Primário	Eletrocoagulação
Secundário	Flotação por ar dissolvido
Terciário	Filtração Filtro de areia - remoção de sólidos suspensos Filtro de carvão ativado - remoção de impurezas químicas Filtro de zeólita - remoção de matéria orgânica e metais pesados
Tratamento de lodo	Desidratação mecânica do lodo por meio de <i>decanter</i> centrífugo

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Superintendência de Desenvolvimento e Produção (SDP). 2013. 26 p.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Superintendência de Planejamento e Pesquisa (SPP). Superintendência de Divulgação e Comunicação Institucional (SDCI). 2010. 227 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES. **Resolução ANTT N° 420**, de 12 de fevereiro de 2004. Disponível em: <<http://www.antt.gov.br>>. Acesso em 03 de outubro de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução da Diretoria Colegiada RDC ANVISA N° 72**, de 09 de fevereiro de 2012. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em 03 de outubro de 2016.

AMBIENTE BRASIL. Resíduos e Meio Ambiente: **Das operações de tratamento do petróleo resultam resíduos oleosos que, mesmo em pequenas quantidades, recebem cuidados**. Disponível em: <<http://ambientes.ambientebrasil.com.br>>. Acesso em 13 de outubro de 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9898**: preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14063**: óleos e graxas - processos de tratamento em efluentes de mineração. Rio de Janeiro, 1998.



AYECHE, R. *Treatment by coagulation-flocculation of dairy wastewater with the residual lime of National Algerian Industrial Gases Company (NIGC-Annaba)*. *Energy Procedia*. n. 18. 2012. p. 147-156.

BADO, C.; PERCIO, J. E.; LINDINO, C. A. A demanda química de oxigênio: questionamentos. *Revista Analytica*. n. 62. 2012. p. 44-51.

BASF S.A. **Ficha de Segurança Magnafloc® LT27**. v. 1. 2010. 8 p. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt.html>>. Acesso em 24 de setembro de 2014.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J. *Municipal wastewater treatment by modified tannin flocculant agent*. *Desalination*. n. 249. 2009. p. 353-358.

BRASIL. **Lei Federal 9.966**, de 28 de Abril de 2000. “Lei do Óleo”. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L9966.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9966.htm)>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano**. Brasília, 2006.

BRASIL, **Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11**: Projeto de Controle da Poluição: Diretrizes para apresentação, implementação e para elaboração de relatórios, nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás. Diretoria de Licenciamento Ambiental (DILIC). Coordenação Geral de Petróleo e Gás (CGPEG). Março, 2011.

BRASIL. **Nota técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 07/11**: Projeto de Controle da Poluição - Resíduos sólidos das atividades de Exploração e Produção de petróleo e gás em bacias sedimentares marítimas do Brasil no ano de 2009. Diretoria de Licenciamento Ambiental (DILIC). Coordenação Geral de Petróleo e Gás (CGPEG). Novembro, 2011.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 357**, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 362**, de 23 de Junho de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 393**, de 08 de Agosto de 2007. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 430**, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

CACHEIRA, C. S. et al. **Processo de coagulação-floculação**. Porto, 2012. 20 p. Projeto FEUP: o despertar das engenharias (Mestrado Integrado de Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, 2012.

CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora LTDA, 2013. 405-455 p.

CAVALCANTI, E. H. et al. **Construção de trecho monitorado com utilização do resíduo cascalho de perfuração**. Rio de Janeiro, 2011. 12 p. Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis. XVI CILA – Congresso Ibero-Latinoamericano do Asfalto, 2011.

CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. D. **Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC**. Maringá, 2009. 10 p. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana, 2009.

COSTA, A. F. S. **Aplicação do tratamento biológico e físico-químico em efluentes de lavanderia e tinturaria industriais do município de Toritama no Estado de Pernambuco.** Recife, 2008. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Curso de Desenvolvimento de Processos Ambientais. Universidade Católica de Pernambuco, 2008.

COSTA, D. M. B. **A valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo.** Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Curso de Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

CRUZ, J. G. H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestrado profissionalizante em Engenharia Ambiental. Porto Alegre, RS. 2004, 76 p.

DESHMUKH, O. S. et al. *Hard and soft colloids at fluid interfaces: Adsorption, interactions, assembly & rheology.* **Advances in Colloid and Interface Science.** n. 222. 2015. p. 215-227.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos.** Série Escola Piloto de Engenharia Química COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. v. 5. 360 p.

DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** v. 1. 2 ed. São Carlos, 2005.

DIAS, C. L. P. et al. Utilização de reagentes auxiliares na filtração. **Revista Escola de Minas - International Engineering Journal.** v. 57. n. 4. 2004. p. 229-234.

DOMÍNGUEZ, J. R. et al. *Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter.* **Hazardous Materials.** n. 148. 2007. p. 15-21.

ECKENFELDER, W. W. **Industrial Water Pollution Control.** Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1989. p. 98-110.

FERRARI-LIMA, A. M. et al. *Photodegradation of petrol station wastewater after coagulation/flocculation with tannin-based coagulant. Catalysis Today*. n. 209. 2013. p. 79-83.

FILHO, A. S. **Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso – um estudo de caso**. Rio de Janeiro, 2009. 100 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

FRANCO, E. S. **Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água**. Ouro Preto, 2009. 187 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Curso de Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

FREITAS, J. H. E. S. et al. *Evaluation of using aluminum sulfate and water-soluble Moringa oleifera seed lectin to reduce turbidity and toxicity of polluted stream water. Chemosphere*. n.163. 2016. p. 133-141.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Natal, 2007. 235 p. Tese (Doutorado em Química). Curso de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

GOBBI, L. C. A. **Tratamento de água oleosa por eletrofloculação**. São Mateus, 2013. 120 p. Dissertação (Mestrado em Energia). Curso de Energia. Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.

GOMES, E. A. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton**. Aracaju, 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos). Curso: Engenharia de Processos. Universidade Tiradentes, 2009.

GUIMARÃES, A. K. V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso**. Natal, 2007. 154 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

HALLE, S. E. et al. *The role of passive sampling in monitoring the environmental impacts of produced water discharges from the Norwegian oil and gas industry*. **Marine Pollution Bulletin**. n.111. 2016. p. 33–40.

HAN, G.; WIT, J. S.; CHUNG, T. S. *Water reclamation from emulsified oily wastewater via effective forward osmosis hollow fiber membranes under the PRO mode*. **Water Research**. n. 81. 2015. p. 54-63.

HENRIQUE, G. L. S. **Técnicas de tratamento de efluentes oleosos**. Maceió, 2008. 57 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Curso de Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas, 2008.

HU, G. et al. *Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review*. **Journal of Hazardous Materials**. n. 261. 2013. p. 470-490.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. *Produced water treatment technologies*. **International Journal of Low-Carbon Technologies**. n. 9. 2014. p. 157-177.

IMHOFF, K. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Tradução Max Hess. São Paulo: Blucher, 1966. 224 p.

JAMALY, S.; GIWA, A.; HASAN, S. W. *Recent improvements in oily wastewater treatment: progress, challenges, and future opportunities*. **Journal of Environmental Sciences**. n. 37. 2015. p. 15-30.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. 1995. **Tratamento de esgotos domésticos**. 3ed. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária Ambiental, 1995. 720 p.

LEE, C. S.; ROBINSON, J.; CHONG, M. F. *A review on application of flocculants in wastewater treatment. Process Safety and Environmental Protection*. n. 92. 2014. p. 489-508.

LI, C. et al. *Enhanced separation performance of coal-based carbon membranes coupled with an electric field for oily wastewater treatment. Separation and Purification Technology*. n. 168. 2016. p. 47-56.

MANCINI, G. et al. *Feasibility of treating emulsified oily and salty wastewaters through coagulation and bio-regenerated GAC filtration. Journal of Environmental Management*. 2016. p. 1-8.

MANGRICH, A. S.; et al. *Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de Acacia mearnsii. Revista Virtual de Química*. v. 6. 2014. p. 2-15.

MARCHETTI, T. **Tratamento de efluente líquido da indústria de cosméticos com sulfato de alumínio e biopolímero**. Porto Alegre, 2013. Projeto de Pesquisa (Graduação em Engenharia Química). Curso de Engenharia Química. Pontifca Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2013.

MARPOL 73/78. *International Maritime Organization*. 4 Albert Embankment, London, SE1 7SR. Disponível em < <http://www.imo.org>>. Acesso em 03 de outubro de 2016.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. Singapura: McGraw - Hill, 2003.

NDABIGENGESERE, A; NARASIAH, K. S. *Quality of water treated by coagulation using Moringa oleífera seeds. Water Research*. n. 32. 1998. p. 781- 791.

NEFF, J.; LEE, K. **Produced water: environmental risks and advances in mitigation technologies**. Nova York: Springer, 2011.

NORDE, W.; LYKLEMA, J. *The adsorption of human plasma albumin and bovine pancreas ribonuclease at negatively charged polystyrene surfaces: IV. The charge distribution in the adsorbed state.* **Journal of Colloid Interface Science.** 2 ed. v. 66. 1978. p. 285-294.

PAULO, J. B. A. et al. **Tratamento de águas residuais da indústria do petróleo visando seu reuso.** Bento Gonçalves, 2013. 8 p. Associação Brasileira de Recursos Hídricos. XX Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, 2013.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada.** São Carlos, 2001. Dissertação (Mestrado de Engenharia em Hidráulica e Saneamento). Curso de Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, 2001.

PEREIRA, L. J. B.; GARCIA-ROJAS, E. E. Emulsões múltiplas: formação e aplicação em microencapsulamento de componentes bioativos. **Ciência Rural.** v. 45. n. 1. 2015. p.155-162.

PETROBRAS. **Santos Basin Development: Presentation Transcript.** Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <<http://www.slideshare.net/petrobrasri/santos-basin-development>>. Acesso em 13 de outubro de 2014.

PIANTÁ, C. A. V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais, como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água.** Porto Alegre, 2008. Projeto de Pesquisa (Graduação em Engenharia Civil). Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

PINTOR, A. M. A. et al. *Oil and grease removal from wastewaters: sorption treatment as an alternative to state-of-the-art technologies. A critical review.* **Chemical Engineering Journal.** n.297. 2016. p. 229-255.

PORTAL METALICA. **O incrível mundo das Plataformas de Petróleo:** Plataformas perfuram e produzem em locais com lâminas d'água ultra-profundas. Disponível em: <<http://www.metalica.com.br>>. Acesso em 13 de outubro de 2014.

RATTANAPAN, C. et al. *Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes.* **Desalinaton.** n. 280, 2011. p. 370-377.

RAVINA, L. *Everything you want to know about Coagulation & Flocculation.* Zeta-Meter, Inc. 4 ed. Stanunton, Virginia. 1993. 27 p.

RENOVATO, D. C.; SENNA, C. P. S.; SILVA, M. M. Análise de parâmetros físico-químicos das águas da barragem pública da cidade de Pau dos Ferros (RN) – pH, cor, turbidez, acidez, alcalinidade, condutividade, cloreto e salinidade. **IX Congresso de Iniciação Científica do IFRN.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013. p. 879-888.

RIO DE JANEIRO (Estado). Diretriz do Instituto Estadual do Ambiente (INEA): **DZ-205.R-6**, de 2007. Disponível em: <<http://200.20.53.7/Ineaportal/Legislacao.aspx>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

RIO DE JANEIRO (Estado). Norma Técnica da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), atual Instituto Estadual do Ambiente (INEA), **NT-202.R-10**, de 2010. Disponível em: <<http://200.20.53.7/Ineaportal/Legislacao.aspx>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

ROSA, J. J. **Desenvolvimento de um novo processo de tratamento de água oleosas – Processo FF.** Porto Alegre, 2003. XIX Prêmio Jovem Cientista – 2003 – Água - Fonte da Vida. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.



RUNYON, J. R.; ULMIOUS, M.; NILSSON, L. *A perspective on the characterization of colloids and macromolecules using asymmetrical flow field-flow fractionation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. n. 442. 2014. p. 25-33.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; SOLERA-HERNANDEZ, C. *Surface water and wastewater treatment using a new tannin-based coagulant. Pilot plant trials. Journal of Environmental Management*. n. 91. 2010. p. 2051-2058.

SANTO, C. E. A Indústria de Refinação de Petróleo: Características e Tratamento das Águas Residuais. *e-LP Engineering and Technology Journal*. v. 1. 2010. p. 21-46.

SANTO, C. E. et al. *Optimization of coagulation–flocculation and flotation parameters for the treatment of a petroleum refinery effluent from a Portuguese plant. Chemical Engineering Journal*. n. 183. 2012. p. 117-123.

SANTOS, F. S. et al. Avaliação da eficiência do processo de coagulação/floculação aplicado ao tratamento primário de efluente da indústria petroquímica. *Engevista*. vol. 16. n. 4. 2014. p. 404-413.

SÃO PAULO (Estado). Área de Hidráulica e Irrigação da Universidade Estadual Paulista. Disponível em: <<http://www.agr.feis.unesp.br/irrigacao.php>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

SCHAFFEL, S. B. **A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**. Rio de Janeiro, 2002. 130 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Planejamento Energético). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

SCHONS, E. M. **Desestabilização de emulsões visando a redução do teor de óleo em água**. Ouro Preto, 2008. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Curso de Engenharia de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

SCHULZ, C. K. **Tratamento de efluentes oleosos utilizando processos de separação por membranas**. Rio de Janeiro, 2005. 146 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Curso de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SILVA, R. D. R.; RUBIO, J.; BAUER, M.A. O problema da remoção de íons sulfato de no reuso de águas tratadas de DAM's no Brasil. Rio Grande do Sul, 2011. **Holos**. a. 27. v. 5. p. 10-19.

SILVA, T. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais, como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água**. Rio de Janeiro, 1999. 85 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública). Escola de Saúde Pública. Fundação Oswaldo Cruz, 1999.

SILVESTRE, B. S.; GIMENES, F. A.; NETO, R. S. *A sustainability paradox? Sustainable operations in the offshore oil and gas industry: The case of Petrobras*. **Journal of Cleaner Production**. 2016. p. 1-11.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO RERREFINO DE ÓLEOS MINERAIS. **Tecnologias de rerrefino**. Disponível em <<http://www.sindirrefino.org.br/rerrefino/tecnologias>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

SKORONSKI, E. et al. Estudo da aplicação de tanino no tratamento de água para abastecimento captada no rio Tubarão, na cidade de Tubarão, SC. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**. v. 9. n. 4. 2014. p. 679-687.

SUDOH, R. et al. *Removal of dissolved humic acid from water by coagulation method using polyaluminum chloride (PAC) with calcium carbonate as neutralizer and coagulant aid*. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. n. 3. 2015. p. 770-774.

TELLES, D. D.; COSTA, R. P. **Reuso da água: conceitos, teorias e práticas**. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2010.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. PETROBRAS. 2 ed. Rio de Janeiro: **Interciência**, 2001.

VILLALOBOS, E. M. C. **Formação de emulsão no escoamento bifásico de óleo e água através de orifícios**. Rio de Janeiro, 2010. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Curso de Engenharia Mecânica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2010.

YANG, X. et al. *Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels*. **Journal of Colloid and Interface Science**. n. 453. 2015. p. 107-114.

YEOM, C.; KIM, Y. *Purification of oily seawater/wastewater using superhydrophobic nano-silica coated mesh and sponge*. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. n. 40. 2016. p. 47-53.

YU, L.; HAN, M.; HE, F. *A review of treating oily wastewater*. **Arabian Journal of Chemistry**. 2013.

ZHENG, J. et al. *Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments*. **Marine Pollution Bulletin**. n. 104. 2016. p. 7-19.

ZOLFAGHARI, R. et al. *Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry*. **Separation and Purification Technology**. n. 170. 2016. p. 377-407.

ZOUBOULIS, A. L.; TZOUPANOS, N. *Alternative cost-effective preparation method of polyaluminium chloride (PAC) coagulant agent: Characterization and comparative application for water/wastewater treatment*. **Desalination**. n. 250. 2010. p. 339-344.