DESEMULSIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE INDÚSTRIAS DE REFINO DE ÓLEO LUBRIFICANTE: ESTUDO DE CASO

Márcia Yumy Sawamura [1]
Engenheira civil pela Universidade Mackenzie, mestre do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP).
Dione Mari Morita
Engenheira civil pela Universidade Mackenzie, Doutora em Engenharia Hidráulica e Sanitária pela EPUSP, docente do Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da EPUSP, responsável pelo Laboratório de Saneamento "Prof. Lucas Nogueira Garcez" e Centro de Pesquisas de Saneamento da EPUSP. Coordenou e participou de vários projetos de tratamentos de efluentes industriais na EPA Engenharia de Proteção Ambiental Ltda. Tem desenvolvido pesquisas, principalmente, na área de tratamento de despejos perigosos e publicado artigos sobre este tema no Brasil e no exterior.

FOTO

Endereço[1]: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo/Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária - Av. Professor Almeida Prado, travessa 2, nº 271 - Cidade Universitária - São Paulo - SP - CEP 05508-900 - Brasil - Tel: (011) 818-5444 - Fax: (011) 818-5423 - e-mail: dmmorita@usp.br.

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a coagulação, floculação com cloreto férrico ($FeCl_3.6H_2O$), seguido por separação de fases, como alternativa de tratamento de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante. Foram realizados testes em escala de bancada, utilizando-se aparelho de "jar test", variando-se, inicialmente, os valores de pH e dosagem de coagulante, para várias características do despejo bruto. Os melhores resultados, em termos de remoção de material solúvel em n-hexano, Demanda Química de Oxigênio e sólidos totais voláteis foram obtidos em pH de coagulação de 4,0 e 5,0. Verificou-se que aumentando a concentração de material solúvel em n-hexano do despejo bruto, aumentava a dosagem de coagulante requerida, até um determinado valor (MSH de 9000 mg/L), a partir do qual, a dosagem permanecia relativamente constante. A tríade dosagem de coagulante, material solúvel em n-hexano do despejo bruto e eficiência de remoção foi correlacionada estatísticamente. O princípio básico do processo da coagulação e floculação em emulsões, consiste na quebra da emulsão pela acidulação do despejo, seguida pela formação de precipitados de ferro, onde são adsorvidas as gotículas de óleo, em agitação moderada e finalmente, separação de fases.

PALAVRAS-CHAVE: Refino de Óleo Lubrificante, Águas Residuárias, Emulsão Óleo-Água, Coagulação, Floculação.

INTRODUÇÃO

As indústrias de refino de óleo lubrificante geram despejos, que apresentam como característica principal a formação de uma emulsão óleo-água muito estável, em função das matérias-primas e do processamento industrial envolvidos. A emissão destes despejos nos corpos hídricos receptores causa danos estéticos e à vida aquática, porque forma-se uma película oleosa sobre a superfície d'água, dificultando a reaeração das águas, causando asfixia por entupimento das vias respiratórias dos peixes e dificultando a utilização de oxigênio pelos mesmos (CETESB, 1979). Quando as águas residuárias são introduzidas no sistema público de esgotos, sem pré-tratamento ou por descargas de caminhão, podem causar incrustrações nas tubulações e dificultar a transferência de oxigênio e degradação de outros substratos nos processos de tratamento biológico (MOP-FD3, 1994). Uma revisão de literatura indica que há uma escassez de dados sobre a tratabilidade dessas águas residuárias, devido ao abandono do processo ácido-argila de refino de óleo lubrificante pelos países desenvolvidos, em função da grande perda de óleo no processo e formação de uma emulsão óleo-água muito estável (MORITA, 1993). No Brasil, ainda se utiliza esta tecnologia, pois segundo HOWE, BAKER (1988), a substituição do processamento industrial em países subdesenvolvidos torna-se econômicamente inviável. Os processos de desemulsificação de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante têm sido estudados, principalmente, por pesquisadores de países em desenvolvimento, como Índia (DESH DEEPAK et al, 1988), China (HUA et al, 1990), Rússia (SEDLUKHO et al, 1991) e Brasil (MORITA, 1993), por estes ainda utilizarem o processo industrial ácido-argila. As principais formas de tratamento de despejos desta natureza são: coagulação-floculação seguida de sedimentação ou flotação com ar dissolvido; adição de agentes químicos desemulsificadores e métodos de coalescência. Além destes, podem ser empregados a ultrafiltração e flotação eletrolítica (BIESINGER et al, 1974; McTEER et al, 1984; BALMER, FOULDS, 1986; DELCHAD, 1992; MORITA, 1993).

OBJETIVOS

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de avaliar a remoção de Material Solúvel em n-Hexano (MSH), DQO e sólidos através: a) da otimização da coagulação com cloreto férrico hexahidratado ($FeCl_3.6H_2O$), floculação e separação de fases, investigando a influência do pH e da dosagem de coagulante na eficiência do processo, para várias características diferentes do despejo bruto; b) da verificação dos mecanismos da desemulsificação que atuam no processo de coagulação e floculação, em função da adição de ácido ou base, do gradiente de velocidades, da adsorção e do potencial zeta das partículas coloidais.

METODOLOGIA

O estudo foi dividido em duas fases, a saber:

1ª fase: Otimização do processo de coagulação-floculação

a) Caracterização do despejo bruto

A cada lote de amostras de despejo bruto recebido, semanalmente, era realizada uma caracterização em termos de DQO, MSH , sólidos e pH.

b) Curva de ajuste de pH

O primeiro passo para a execução dos trabalhos foi a determinação da curva de ajuste de pH, adicionando-se ácido ou base ao despejo bruto com o coagulante em dosagem pré-determinada, até se atingir os valores de pH desejados. O ajuste de pH foi realizado com solução de ácido sulfúrico 1M ou 2M ou uma solução de hidróxido de sódio em concentrações que variavam de 0,5M a 1M, dependendo das características do despejo. Inicialmente, introduziu-se meio litro de amostra num copo Griffin de 1 litro. A seguir, o coagulante, na dosagem pré-determinada, foi introduzido na amostra e através de um potenciômetro já calibrado, mediu-se o pH. Adicionou-se ao conteúdo do copo Griffin, solução de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio através de uma bureta, lentamente, até atingir os valores de pH desejados. A mistura foi realizada com o auxílio de um agitador magnético. Anotou-se o volume gasto de solução ácida ou alcalina.

c) Determinação do pH ótimo

Em cada um dos seis copos Griffin, introduziu-se 1 litro de amostra, sendo em seguida iniciada a agitação na rotação máxima do aparelho de "jar test". Os valores de gradiente de velocidade para mistura rápida e lenta corresponderam, respectivamente, a $100s^{-1}$ e 20 s^{-1}, sendo o produto gradiente de velocidades (G) e tempo de mistura (t) de 6000 e 36000. Concomitantemente, foram adicionados, rapidamente, aos conteúdos dos copos Griffin, o coagulante, nas dosagens pré-determinadas, e os volumes de ácido ou base obtidos através da curva de ajuste de pH. Imediatamente após a introdução das soluções, acionou-se o cronômetro. O tempo de mistura rápida foi de 1 minuto e a lenta de 30 minutos. Foi instalado um potenciômetro, ao lado do aparelho de "jar test", para medição do pH após a adição de $FeCl_3.6H_2O$, realizada aos 25 minutos de floculação. O despejo permaneceu em repouso no próprio recipiente (copo Griffin) por 24 horas, onde ocorreu a completa separação de fases por sedimentação ou flotação dos flocos. Após este período, foram retiradas amostras para determinação de DQO, MSH e sólidos. A preservação destas amostras foi feita de acordo com o APHA, AWWA, WEF (1995).

d) Determinação da dosagem ótima de coagulante

Em seis copos Griffin, introduziu-se 1 litro de amostra, sendo em seguida iniciada a agitação. A curva de ajuste de pH foi obtida de maneira análoga ao descrito anteriormente, mas mantendo-se o pH após adição de $FeCl_3.6H_2O$ fixado no valor ótimo para todas as dosagens. Em seguida, o coagulante nas dosagens pré-determinadas e as soluções ácidas e alcalinas foram adicionadas rapidamente. Sequencialmente, o cronômetro foi acionado. O tempo de mistura rápida foi de 1 minuto e o de mistura lenta, 30 minutos. Os gradientes de velocidade permaneceram fixos, respectivamente, em $100s^{-1}$ e 20 s^{-1}, para mistura rápida e lenta. Com o potenciômetro, mediu-se o pH após a adição de $FeCl_3.6H_2O$. O despejo permaneceu em repouso no próprio copo Griffin por 24 horas, onde ocorreu a completa separação de fases

por sedimentação ou flotação dos flocos. A seguir, foram retiradas amostras para determinação de DQO, MSH e sólidos.

2ª fase: Ensaios para determinação dos mecanismos de desemulsificação no processo de coagulação - floculação

A seguinte bateria de ensaios foi realizada com um único lote de aproximadamente 300 litros de despejo, denominado lote300:

a) Caracterização do lote300

Para controle da variação das características do despejo com relação ao período de armazenamento, foi realizada uma caracterização semanal do lote300, em termos de DQO, MSH e sólidos.

b) Efeito do ajuste de pH no processo de desemulsificação

Para se ajustar o pH nos ensaios de "jar test" da primeira fase, utilizou-se solução de ácido sulfúrico ou de hidróxido de sódio. A literatura reporta que, geralmente, a adição de ácido proporciona quebra de emulsão e a adição de álcali promove uma maior emulsificação (SAWYER; McCARTY, 1992). Com o intuito de analisar a influência da adição de ácido ou base sobre a remoção de MSH, realizaram-se ensaios com e sem adição de coagulante ($FeCl_3.6H_2O$). Realizou-se uma bateria de ensaios, de acordo com o procedimento descrito na primeira etapa da fase inicial deste trabalho, com pH variando de 4 a 12, em dosagem de coagulante de 900 mg/L, com e sem adição de coagulante. Analisaram-se os resultados em termos de MSH, DQO e sólidos.

c) Efeito da intensidade de mistura da coagulação e floculação na desemulsificação

Verificou-se, para as condições ótimas de ensaio, conforme procedimento descrito no item a, com dosagem e pH ótimos, o efeito do gradiente de velocidades no processo de coagulação e floculação do despejo e possível re-estabilização da emulsão em função da agitação imposta ao processo. Utilizou-se, nesta fase, um agitador mecânico (rotação máxima=1600 rpm). Para controle da rotação, empregou-se um tacômetro ótico.

Na mistura rápida, trabalhou-se com gradiente de velocidades (G) de 100 s^{-1} a 2500 s^{-1} e o tempo de mistura foi de 1 minuto. Na mistura lenta, o gradiente variou de 10 s^{-1} a 140 s^{-1} e o tempo foi de 30 minutos. Com o intuito de se determinar a rotação correspondente aos gradientes de velocidades pré-determinados, foi realizado um ensaio para se determinar a viscosidade da emulsão. Foi utilizado, para tanto, o reômetro[+] de cilindros concêntricos. A partir da curva fornecida pelo aparelho, de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento, obtiveram-se valores de viscosidades pontuais para cada rotação observada no reômetro. Construiu-se um gráfico que relacionou a viscosidade com a taxa de cisalhamento obtida no reômetro. Porém, para se utilizar o gráfico, tornava-se necessário adequar as rotações reais do ensaio às taxas de cisalhamento que foram obtidas no reômetro. Teoricamente, para fluidos pseudoplásticos, a tensão de cisalhamento (?) é diretamente proporcional à velocidade de rotação do fluido no interior de um tanque cilíndrico. A relação entre ? e N (rotação) é dada pela equação que segue: ? = K . N , onde K é uma constante de proporcionalidade.Os valores de K variam com a posição em que ? e N são medidos, isto é, K varia radialmente, desde a

[+] Modelo UL Adapter LV.DV.III da Brookfield ou similar

extremidade do agitador até a parede do tanque. O valor de K' adotado para este estudo foi de 10,5 (Badino Jr., 1991). O ensaio para verificação da influência da agitação foi dividido em duas etapas, a saber: otimização do gradiente de mistura rápida e do gradiente de mistura lenta. Para mistura rápida, determinadas as rotações do ensaio, as outras condições operacionais permaneceram constantes: pH ótimo, dosagem de $FeCl_3.6H_2O$ ótima, gradiente de mistura lenta (20 s^{-1}), tempos de mistura rápida e lenta (1 e 30 minutos, respectivamente). O jarro era de 1 litro e a paleta utilizada foi a mesma das fases anteriores. Foram realizadas as seguintes análises do despejo tratado: MSH, DQO e sólidos. Na mistura lenta, como os valores de gradiente de velocidades eram mais baixos, foi necessário a utilização do aparelho de "jar test", mencionado na primeira fase, já que o valor mínimo de rotação atingido pelo agitador mecânico era de 100rpm. Para a obtenção de resultados comparáveis entre mistura rápida e lenta, utilizaram-se os mesmos jarros e as mesmas paletas do ensaio citado anteriormente. Os demais parâmetros foram mantidos constantes: pH ótimo, dosagem ótima de coagulante, gradiente de mistura rápida ótima para o lote300 e tempo de mistura fixos, em 1 minuto para mistura rápida e 30 minutos para mistura lenta. O despejo tratado foi caracterizado em termos de DQO, MSH e sólidos.

d) Efeito da adsorção como mecanismo de desemulsificação

Realizou-se, um ensaio para verificar o efeito da adsorção no mecanismo da desemulsificação, diluindo-se o despejo bruto nas seguintes proporções: 5:1, 3:1, 2:1, 1:1 e 1:3 (despejo: água). O intuito foi determinar o teor de óleo nos sólidos fixos. Foram mantidas todas as condições operacionais da primeira fase. Foram realizadas análises de MSH, DQO e sólidos totais e voláteis no despejo bruto e no tratado e teor de sólidos totais voláteis e óleo no flotado.

e) Efeito do potencial zeta no processo da desemulsificação

A maioria dos artigos que tratam de efluentes industriais emulsionados cita a importância das cargas elétricas no processo de desemulsificação (HUA et al, 1990). Deste modo, efetuou-se um estudo análogo ao da adsorção, com o objetivo de avaliar o efeito de cargas elétricas na desemulsificação. Dilui-se o despejo bruto nas seguintes relações: 5:1, 3:1 e 1:1 (despejo: água). Variou-se a dosagem de coagulante na faixa de 200 a 1200 mg$FeCl_3.6H_2O$/L, de 200 em 200 mg$FeCl_3.6H_2O$/L. Manteve-se todas as outras variáveis operacionais fixas. Foram realizadas análises para determinação de DQO, MSH e sólidos nas amostras do despejo tratado. Além disso, mediu-se, também, o potencial zeta em um zetâmetro*.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O despejo da indústria de refino de óleo lubrificante apresentou, durante a investigação experimental, valores de pH que variaram de 6,9 a 10,4 e DQO de 1030 mgO_2/L a 69120 mO_2g/L. Dos sólidos totais (1410 mg/L a 30000 mg/L), a maior parcela é volátil (130 mg/L a 27900 mg/L). As concentrações de material solúvel em n-hexano no despejo da indústria de refino de óleo lubrificante variaram de 212 mg/L a 18330 mg/L. Os melhores resultados de remoção de DQO, MSH e STV foram obtidos em pH 4,0 e 5,0, para qualquer característica do despejo bruto, como indicam as figuras 1 a 3.

* Modelo Laser Zee Meter 500 da Pen Ken Inc. ou similar

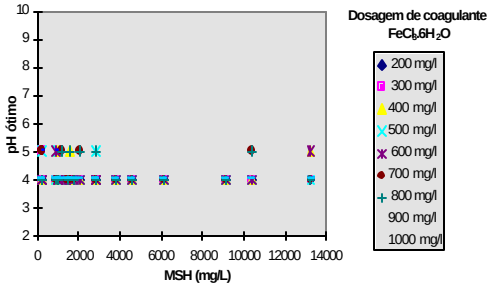

Figura 1: pH ótimo de coagulação em função da concentração de MSH do despejo bruto

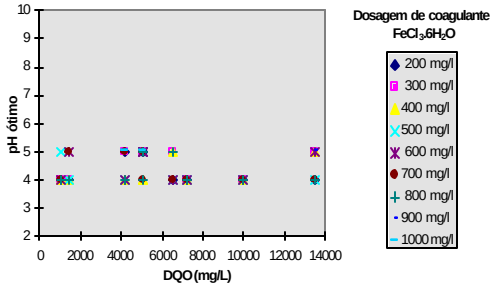

Figura 2: pH ótimo de coagulação em função da concentração de DQO do despejo bruto

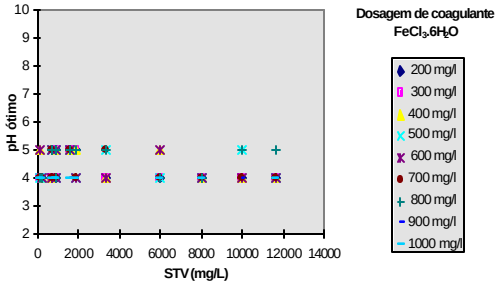

Figura 3: pH ótimo de coagulação em função da concentração de STV no despejo bruto

Isto pode ser justificado, provavelmente, pela quebra da emulsão, promovida ao se adicionar o ácido sulfúrico ao despejo, na correção do pH. Através das figuras 4 a 6, verifica-se que, somente com a adição de ácido, conseguiu-se uma remoção de MSH, DQO e STV de 68%, 95% e 80%, respectivamente, em pH 4,3. Aumentando os valores de pH, a eficiência do processo diminuiu, tornando-se ineficaz em pH igual a 10,0.

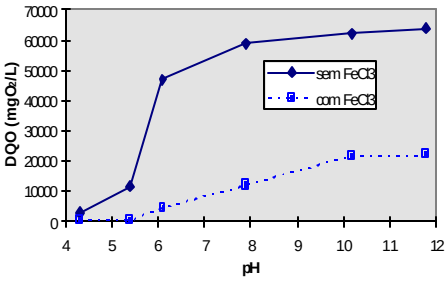

Figura 4: DQO do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH. DQO do despejo bruto: 62400 mgO_2/L. Dosagem de coagulante: 900 $mgFeCl_3.6H_2O/L$

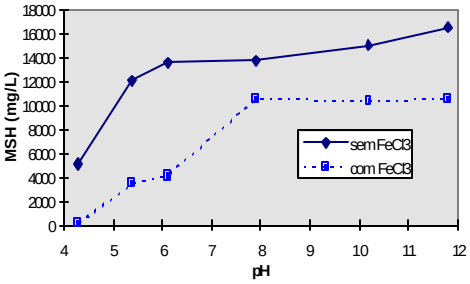

Figura 5: MSH do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH. MSH do despejo bruto: 15900 mg/L.Dosagem de coagulante: 900 $mgFeCl_3.6H_2O/L$

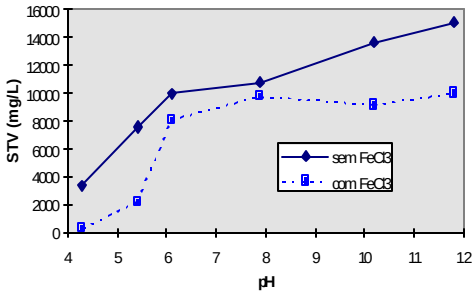

Figura 6: STV do despejo tratado com e sem adição de coagulante em função do pH. STV do despejo bruto: 16800 mg/L. Dosagem de coagulante: 900 mg$FeCl_3.6H_2O$/L

Entretanto, os resultados obtidos foram contrários aos encontrados por HUANG et al (1984), que indicaram a importância do pH apenas com relação aos óleos livres e aderido aos sólidos, sendo indiferente ao óleo emulsionado ou ao óleo dissolvido. Apesar das características do despejo serem similares ao do presente trabalho, HUANG et al (1984) utilizaram despejo sintético e o agente emulsificador consistia de detergente em baixas concentrações, aproximadamente 2 mg/L.Através do gráfico 7, nota-se que existe uma boa correlação entre dosagem de coagulante e concentração de MSH do despejo bruto.

Quanto maior a concentração de MSH maior a dosagem de coagulante requerida no processo, até um determinado valor (9000mg/L), a partir da qual, a dosagem mantém-se relativamente constante. Verifica-se a mesma tendência com relação a DQO (figura 8). Nota-se pela figura 9 que existe uma correlação entre eficiência de remoção de MSH dos despejos tratados por coagulação e floculação e separação de fases por gravidade e suas correspondentes concentrações no despejo bruto. Analogamente, estas correlações foram observadas, também, em termos de DQO (figura 10).

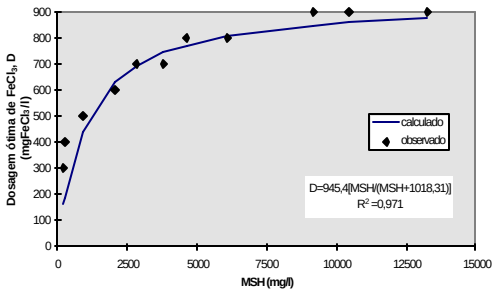

Figura 7: Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de MSH do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5.

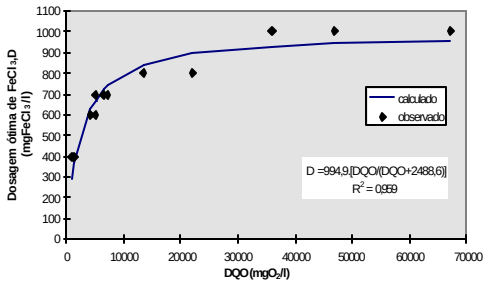

Figura 8: Correlação entre dosagem de coagulante e concentração de DQO do despejo bruto, em pH de coagulação 4 e 5.

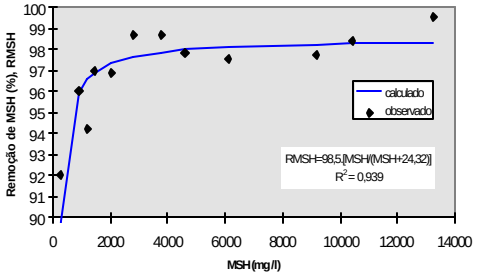

Figura 9: Correlação entre porcentagem de remoção de MSH e concentração de MSH do despejo bruto, tratado por coagulação com cloreto férrico, floculação e separação de fases

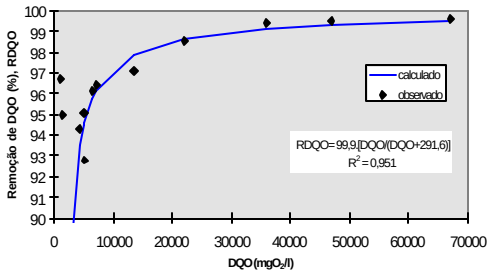

Figura 10: Correlação entre porcentagem de remoção de DQO e concentração de DQO do despejo bruto, tratado por coagulação com cloreto férrico, floculação e separação de fases

Resultados semelhantes foram obtidos por GADIEV,CHIAN (1976); KING, McTERNAN (1983) e DESH DEEPAK et al (1988). Dada a variação das características do despejo bruto, optou-se por realizar testes em um único lote (lote 300), com características controladas, para possibilitar a identificação dos mecanismos que atuam na desemulsificação do despejo. Durante toda a 2ª fase experimental, foram realizadas análises de DQO, MSH e STV do lote 300, avaliando-se a variação de suas características ao longo do tempo. O despejo era composto basicamente por óleo mineral e sólidos em estado emulsionado e não sofreu a ação da biodegradação.

Observa-se pelas figuras 11 e 12, que os melhores resultados foram obtidos em valores de potencial zeta próximos de zero. Uma provável explicação reside no fato de que o ajuste de pH afetou a carga superficial dos microflocos, formados pela ação do coagulante. Provavelmente, a carga dos flocos formados é positiva. Portanto, eles atraem as gotículas de óleo dispersas de cargas negativas, arrastando-as (HUA et al, 1990). Para despejos diluídos, verifica-se que a dosagem ótima foi obtida em potencial zeta igual a zero, o que não ocorreu em amostras de despejos concentrados. Uma justificativa plausível para tal fato é que cargas elétricas tem maior efeito sobre despejos mais diluídos. (CHIEU et al, 1975; AVRANAS, 1988). Aparentemente, o óleo em excesso dificulta o mecanismo de desestabilização das partículas e gotículas de óleo, provavelmente, pela quantidade desigual de flocos formados de carga positiva em relação às gotículas de óleo dispersas de carga negativa. A tríade dosagem de coagulante, MSH do despejo bruto e eficiência de remoção é explicada pela maioria dos pesquisadores somente pela ação de cargas elétricas (CHIEU et al, 1975; AVRANAS, 1988; HUA et al, 1990). Entretanto, como citada na teoria coloidal clássica, uma das características intrínsecas dos sistemas coloidais e por conseqüência de emulsões, é a grande relação área/volume das partículas. Supõe-se, que fenômenos de superfície, tais como adsorção, tenham importância no processo. Por analogia, essas considerações são, também, adequadas às gotículas emulsionadas.

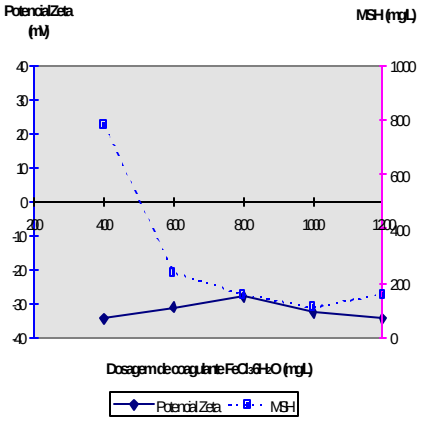

Figura 11: Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo concentrado. MSH do despejo bruto = 18330 mg/L

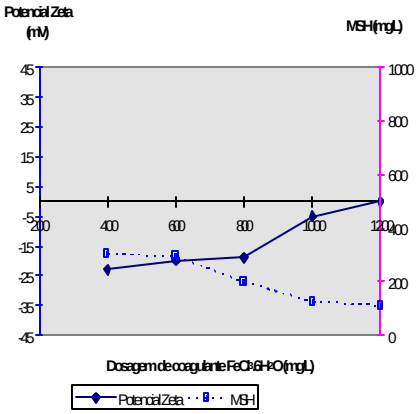

Figura 12: Variação do potencial zeta e da concentração de MSH do despejo tratado com a dosagem de coagulante - despejo diluido. MSH do despejo bruto = 9164 mg/L

Numa caracterização qualitativa, ilustrada na figura 13, verifica-se que, quando a concentração de óleo do despejo bruto é baixa, ou seja, inferior a 3000 mg/L, os flocos tendiam a sedimentar. Quando esta concentração situava-se acima deste valor, os flocos eram mais susceptível à flotação, o que mostra a importância da adsorção na desemulsificação do despejo. Fixando a dosagem de coagulante e o pH de coagulação e variando-se as concentrações de óleo do despejo bruto, verificou-se que a relação entre as massas de MSH e sólidos fixos no lodo foi cerca de 100 vezes superior ao do despejo tratado (figura 14), o que indica que o óleo ficou adsorvido nos flocos, constituídos de partículas e precipitados de ferro formados.

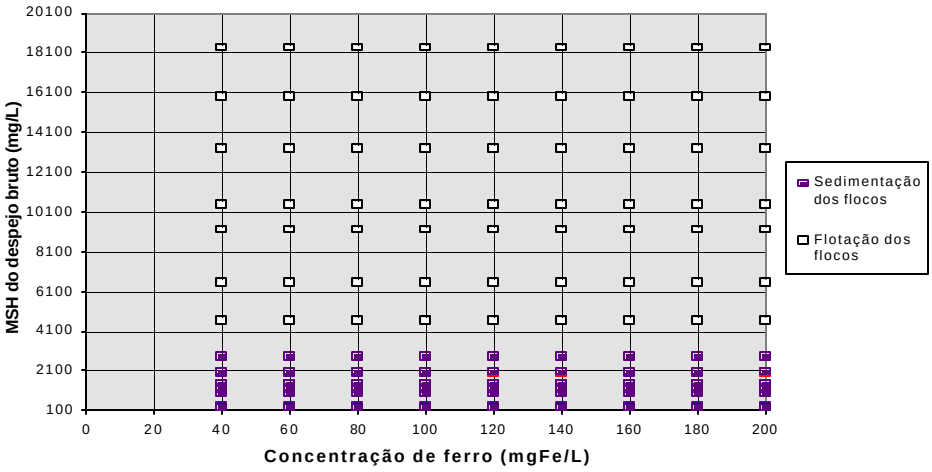

Figura 13: Influência da adsorção do óleo aos precipitados de ferro na desemulsificação

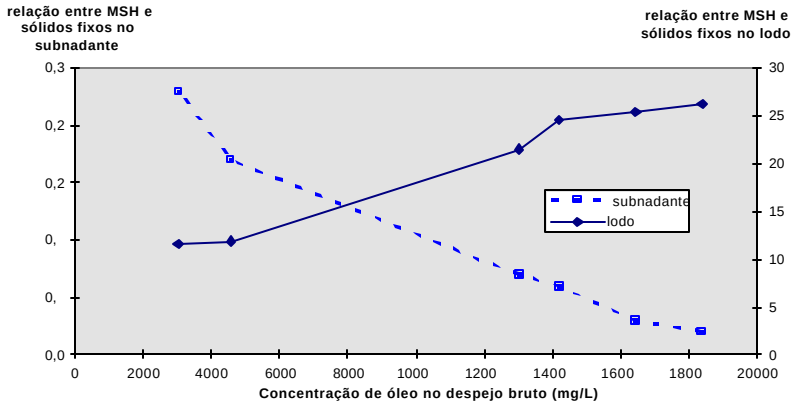

Figura 14: Relação entre MSH e sólidos totais fixos no lodo flotado e MSH e sólidos totais fixos nos subnadantes do despejo tratado

Quanto ao efeito do gradiente médio de velocidades, analisando-se as figuras 15 e 16, verifica-se que para valores inferiores a 800 s^{-1}, as concentrações de DQO e MSH do despejo tratado decresceram com o acréscimo do gradiente. Provavelmente, isto ocorreu pelo aumento do número de colisões entre as gotículas de óleo e os microflocos, melhorando a eficiência do processo. De 800 a 1600 s^{-1} , nota-se um crescente aumento de valores de DQO e MSH do despejo tratado. A partir de 1600 s^{-1}, não houve alteração significativa destes parâmetros. Na mistura lenta, as concentrações de MSH e DQO cresceram em função do aumento do gradiente médio de velocidades (figuras 18 e 19).

Quanto maior a intensidade de mistura, maior a possibilidade de quebra ou erosão da superfície dos flocos. Das figuras 17 e 20, verifica-se que não existe variação significativa da concentração de sólidos totais fixos em função do gradiente de velocidades. No entanto, as concentrações de MSH e DQO são crescentes. Há duas explicações possíveis para este fato: imprecisão da análise ou gotículas de óleo, aderidas ao floco, foram separadas pela agitação imposta, ocorrendo a re-emulsificação do despejo (MASON; MAY; HARTLAND, 1995).

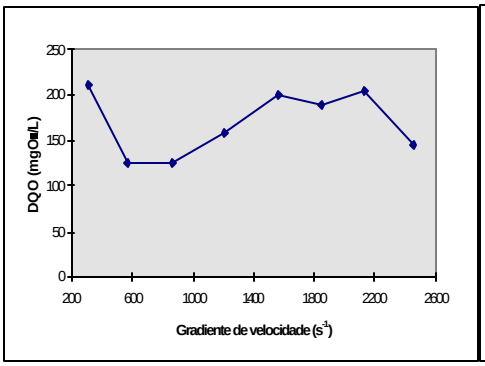

Figura 15: Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação = 4,3

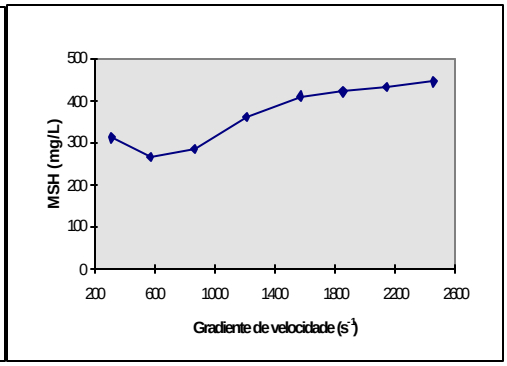

Figura 16: Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida. Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação = 4,3

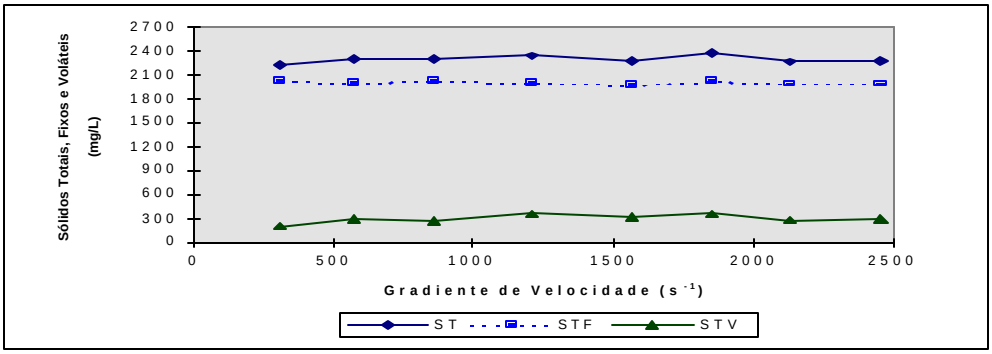

Figura 17: Variação de ST, STF e STV dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura rápida . Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 1 minuto. pH de coagulação =4,3

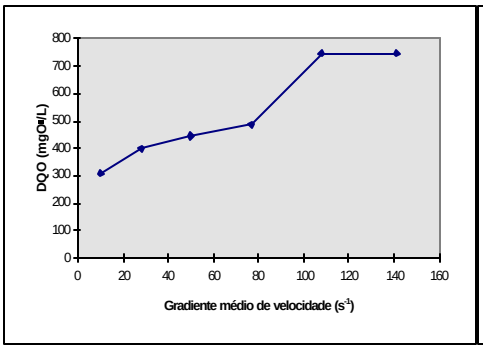

Figura 18: Variação da DQO dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta. Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação = 4,3

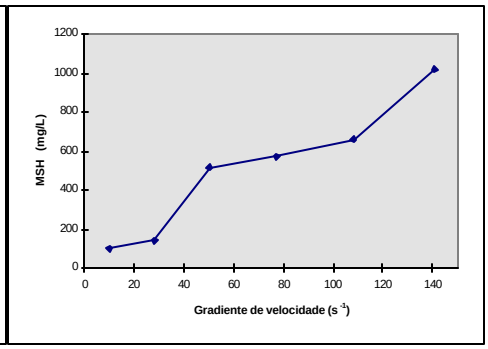

Figura 19: Variação de MSH dos despejos tratados em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação 4,3

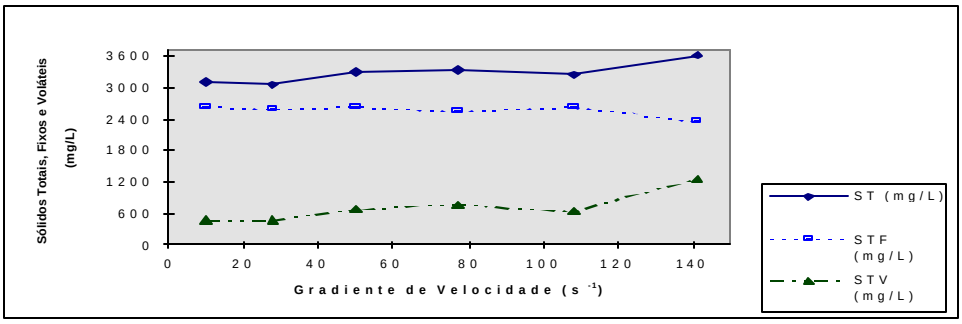

Figura 20: Variação de ST, STF e STV dos despejos em função do gradiente médio de velocidades na mistura lenta Dosagem de coagulante = 600 mg de $FeCl_3.6H_2O$/L . Tempo de mistura = 30 minutos. pH de coagulação 4,3

Através destes resultados obtidos, conclui-se que não era necessário, dividir como usualmente é feito, a agitação em mistura rápida e lenta. Entretanto a maioria dos pesquisadores ainda o fazem, como por exemplo, KING, McTERNAN (1983), que utilizaram produtos G.t para mistura rápida de 13320 e para mistura lenta 28800.

CONCLUSÕES

? Os melhores resultados, em termos de remoção de DQO, MSH e sólidos foram obtidos em valores de pH 4,0 e 5,0 para qualquer característica do despejo bruto. Provavelmente, isto se deve à quebra da emulsão, promovida ao se adicionar o ácido sulfúrico, na correção do pH. Somente com a adição de ácido, conseguiu-se uma remoção de MSH, DQO e sólidos de 68%, 95% e 80% respectivamente, em pH 4,3.

? Existe uma boa correlação entre dosagem de coagulante e concentração de MSH do despejo bruto. Quanto maior a concentração de MSH, maior a dosagem de coagulante requerida no processo até um determinado valor (9000 mg/L). A partir desta concentração, a dosagem mantêm-se relativamente constante. Análogamente, estas correlações foram observadas em termos de DQO e STV. Existe uma boa correlação entre eficiência de remoção de MSH, DQO e sólidos e suas correspondentes concentrações no despejo bruto.

? O processo de coagulação e floculação em emulsões funciona de uma forma um tanto diferenciada da usual. O princípio básico segue as seguintes etapas: acidulação do despejo para promover a quebra da emulsão; formação de precipitados de ferro após a adição do coagulante que provavelmente apresentam cargas positivas, atraindo e arrastando as gotículas livres com cargas negativas. As partículas presentes no despejo aumentam a área superficial disponível. A agitação moderada favorece a adsorção do óleo ao conjunto floco-partícula. E, finalmente, após um período de repouso ocorre a separação de fases e coalescencia.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AVRANAS, A. et al. Demulsification rate and zeta potencial of o/w emulsions. **Colloid & Polimer Science,** v.266, n.10, p.937-40, 1988.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed. Washington, APHA - WPCF, 1995.
3. BADINO Jr. Contribuição ao estudo da agitação e aeração de caldos de fermentação penicilínica. São Carlos, 1991. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos.
4. BALMER, L.M.; FOULDS, A.W. Separating oil from oil in water emulsions by electrofloculation/electroflotation . **Filtration & Separation**, p. 366-9, 1986.
5. BIESINGER , M.G. et al Industrial experience with dissolved air flotation. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 29, West Lafayette, 1974. **Proceedings**. Ann Arbor, Science, 1974. p. 290-301.

6. CHIEU et al. Coalescence of emulsified oily wastewater by fibrous beds. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 30, West Lafayette, 1975. **Proceedings**: Ann Arbor, Science, 1975. p.611-20.
7. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB) superintendência de pesquisas- **Caracterização de efluentes contendo óleo e seu tratamento** - São Paulo, DAEE/CETESB, 1979.
8. DELCHAD, S. The application of demulsification chemicals in recycling, recovery and disposal of oily wastes. In: FREEMAN H.M. Physical/Chemical Process. Cincinnati. Technomic, 1992. v.2. p.1-8. (Innovative Hazardous waste treatment technology series).
9. DESH DEEPAK, R.S.G. et al. Effect of ferric chloride on the separation of oil miscible from waste water. **Indian Journal Environmental Health**. v.31, n.1, p. 43-9, 1988.
10. GADIEV, V.G.; CHIAN, E.S. Advanced waste treatment of oily wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 31.,West Lafayette, 1976. **Proceedings**: Ann Arbor Science, 1976. p.965 -71.
11. HOWE-BAKER. Hidrocarbon Processing. In: Refining Handbook. **Hidrocarbon Processing.** Houston, Gulf, 1988, p.86-9.
12. HUA, S. et al. Synthesis of highly efficient demulsifier and its application. **Journal of East China Institute of Chemical Technology**, v.16, n.5, p. 545-50. 1990.
13. HUANG, P.C.Y. et al. Physicochemical treatment of washrack wasterwater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 39.,West Lafayette, 1984. **Proceedings**: Ann Arbor Science, 1984.p.1-6.
14. KING, P.H.; McTERNAN. Chemical coagulation of tar sand processing wastewater. In: INDUSTRIAL WASTE CONFERENCE, 38.,West Lafayette, 1983. **Proceedings**: Ann Arbor Science, 1983. p.35-40.
15. MASON, S.L.; MAY,K.; HARTLAND,M.S. Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation. **Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.96, p.85-92, 1995.
16. MORITA, D.M. **Tratabilidade de águas residuárias contendo poluentes perigosos**: estudo de caso. São Paulo, 1993. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
17. SAWAMURA, M., Y. Desemulsificação de águas residuárias de indústrias de refino de óleo lubrificante: estudo de caso. São Paulo, 1997. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
18. SAWYER, C.N.;McCARTY, P.L. **Chemistry for sanitary engineers**. New York, McGraw-Hill, 1992.
19. SEDLUKHO,Y.P. Application of new coalescence method for treatment of emulsified petroleum products wastewater. **Water Science Technology**, v. 24, n.7, p. 261-8, 1991.
20. WPCF. **Pretreatment of industrial wastes** . MOP FD-3, 1994.