

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ELETROOXIDAÇÃO DO FENOL PRESENTE EM ÁGUAS DE PRODUÇÃO DE CAMPOS DE PETRÓLEO

¹I. M. N. Brasileiro, ²E. O. Vilar, ³E. B. Cavalcanti e ⁴J. Tonholo

¹ UFCG/CCT/CDEP/Bolsista ANP(PRH-25) Av. Aprígio Veloso, 882 Bodocongó, 58109-970 Campina Grande PB, Tel: (83) 310 1314 e-mail: ilzabras@hotmail.com

² UFCG/CCT/DEQ- e-mail: vilar@deq.ufcg.edu.br

³PESQUISADORA CTPETRO/UFCG/CCT/DEQ – e-mail: eliane@deq.ufcg.edu.br

⁴UFAL/DQ – e-mail: tonholo@qui.ufal.br

Resumo - Os processos eletroquímicos possuem um grande potencial no tratamento de efluentes devido ao reduzido tempo de tratamento, pequena área de instalação quando comparada aos processos convencionais, além da possibilidade de serem associadas a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes e não exigem, de maneira geral, insumos químicos. O equipamento utilizado em nossos experimentos foi um reator eletroquímico de configuração transversal, operando com seis pares de eletrodos expandidos formados por aço inoxidável e DSA®. Foi construído no nosso laboratório e modelado através do estudo de transferência de massa, e denominado de reator de fluxo ascendente (RFA). Como a composição das substâncias dos efluentes gerados nos campos de petróleo variam de região para região, nos caracterizamos através de análise físico-química, um efluente da água de produção do Pólo Guamaré-RN, e com base nesses dados simulamos o efluente com o qual trabalhamos. Foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial 2² onde foram estudados os parâmetros: potencial elétrico e vazão. Como indicadores da eficiência do tratamento eletroquímico foram analisadas as seguintes variáveis respostas: percentual de remoção do fenol, percentual de remoção de sulfeto, percentual de remoção de N-amoniacoal e consumo energético.

Palavras-Chave: fenol, oxidação eletroquímica, processo eletroquímico.

Abstract – The electrochemical processes has many advantages in the treatment of effluent like - reduced time of treatment, small area of installation when compared with the conventional processes, beyond the possibility of being associates to other processes in advance or after treatment process and they do not demand generally chemical inputs. The equipment used in our experiments was a flow-by electrochemical reactor, operating with six pairs of metal expanded electrodes formed by stainless steel and DSA®. It was constructed at our laboratory and modeled through the study of mass transfer. It was denominated as Ascending Flow Reactor (AFR). As the effluent composition generated in the fields of petroleum varies largely in the same region, we characterized through physicochemical analysis an effluent from the production water of Guamaré-RN Polo region. With these data we simulated the effluent. An experimental planning of factorial type 2² was carried out. The parameters studied were: electric potential and flow rate. The efficiency of electrochemical processes was available through the following parameters: percentage of phenol, sulfate, and N- ammoniacal removal and energy consumption.

Keywords: phenol, electrochemical oxidation, electrochemical processes.

1. Introdução

A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte os maiores inconvenientes estão ligados a necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques, etc, além do maior consumo de energia e segurança operacional. Em virtude de sua composição (material em suspensão, microrganismos, sais e gases dissolvidos) a água de produção pode sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios (válvulas, instrumentos, etc.), podendo redundar em acidentes humanos e/ou ambientais.

Devido à degradação descontrolada do meio ambiente, tem crescido a procura por inovações tecnológicas na área de tratamento de efluentes por parte de algumas empresas preocupadas com os seus rejeitos industriais. No processo de extração e refinação do petróleo, por exemplo, o efluente gerado apresenta concentrações elevadas de sulfetos, N-amoniacoal, fenóis, óleos e graxas (Queiroz *et al.*, 1996). Todos estes são compostos altamente nocivos ao meio ambiente e necessitam de tratamento antes do descarte para se enquadrarem às normas ambientais e com isso não causar danos ao meio ambiente.

As técnicas convencionais utilizadas para remoção destes poluentes em efluentes sanitários, apresentam bons resultados, porem quando aplicadas a efluentes gerados pela indústria de petróleo as mesmas não apresentam tanta eficiência. Em efluentes com baixa salinidade, o N-amoniacoal, normalmente, é removido por tratamentos biológicos. No caso de efluentes com alta salinidade o tratamento biológico não apresenta bons resultados, devido ao ambiente inadequado para os microorganismos. Nos efluentes da indústria de petróleo, as altas salinidades e os grandes volumes normalmente envolvidos impedem a utilização desses processos convencionais.

Encontrar soluções para o adequado tratamento dos efluentes é também um caminho para minimizar as perturbações operacionais e de manutenção que tais águas causam nos sistemas de tratamento já desenvolvidos. O presente trabalho tem como principal objetivo a aplicação da tecnologia eletroquímica no estudo de oxidação de algumas substâncias poluentes da indústria de petróleo.

2. Matérias e Método

O sistema utilizado nos nossos ensaios experimentais está representado na Figura 1, onde se pode visualizar o reator eletroquímico de fluxo ascendente denominado RFA.

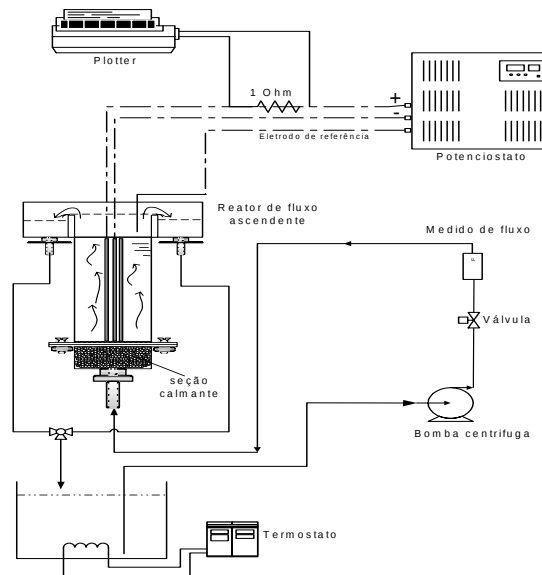


Figura 1. Esquema do sistema experimental.

O reator eletroquímico apresenta uma configuração transversal, *flow-by*, de fluxo ascendente com eletrodos (constituído por 6 células posicionadas paralelamente de eletrodos expandidos de aço-inoxidável e DSA®) dispostos paralelamente. Ele foi fabricado em acrílico apresentando no compartimento eletródico uma geometria retangular com 120 mm x 50 mm x 70 mm de dimensão, acoplado na parte superior a um reservatório com 150 mm x 85 mm x 50 mm; a base é formada por uma seção calmante com 20 mm de altura preenchida com pérolas de vidro de 1,75 mm de diâmetro.

O circuito hidráulico foi composto por um rotâmetro CONAUT modelo 440, com capacidade máxima de 600 L/h; uma bomba centrífuga de 0,5 CV FAMAC modelo FH2 com motor de indução monofásica; um termostato marca

HAAKE DH modelo DC3. O circuito elétrico foi composto de um Potenciostato/Galvanostato modelo 555 B controlado por um gerador de funções programável modelo 568, ambos da marca AMEL.

Como a composição das substâncias dos efluentes gerados nos campos de petróleo variam de região para região (Boletim Técnico da Petrobras, 2000), simulou-se um efluente com base em análises físico-químicas das concentrações geralmente encontradas. Escolhemos o efluente da água de produção do Pólo Guamaré-RN, constituído pela seguinte composição química:

- Ca(OH)_2 – 130 mg/L;
- MgSO_4 – 20 mg/L;
- NH_4Cl – 100 mg/L;
- Na_2S – 30 mg/L;
- NaCl – 5.000 mg/L;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ – 10 mg/L.

As análises foram realizadas segundo as seguintes metodologias :

- Análise de Sulfeto - Método Iodométrico, APHA, 1995 e Método espectrofotométrico DR 2000;
- Análise de Nitrogênio Amoniacal – Método Macro Kejedal, APHA, 1995;
- Análise de Fenol – Demanda Química de Oxigênio, APHA, 1995.

Visando otimizar o procedimento de ensaios, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial 2^2 mais três repetições do ponto central com configuração estrela, como mostra a Tabela 1. As variáveis operacionais do sistema foram: vazão volumétrica de alimentação e potencial elétrico. As variáveis respostas utilizadas foram: percentual de remoção de sulfeto, N-amoniacal, fenol e consumo energético.

Durante os ensaios experimentais realizados foram mantidos constantes a temperatura (30°C), tempo de eletrólise (2 horas) e salinidade (5000 mg/L). A coleta das amostras (250ml) foram realizadas antes (amostra 1) e após (amostra 2) o processo eletroquímico.

A Tabela 1 mostra a matriz de planejamento experimental com os respectivos níveis estudados

Tabela 1 – Matriz de planejamento: 2^2 (fatorial) + 3(ponto central) + 3 (configuração estrela) = 11 experimentos.

Experimentos	Q_v (L/h)	Potencial (volts)
1	-1 (200)	-1 (2)
2	+1 (370)	- (2)
3	-1 (200)	+ (4)
4	+1 (370)	+ (4)
5	0 (285)	0 (3)
6	0 (285)	0 (3)
7	0 (285)	0 (3)
8	-1,4 (166)	0 (3)
9	+1,4 (404)	0 (3)
10	0 (285)	-1,4 (1,6)
11	0 (285)	+1,4 (4,4)

3. Resultados e Discussão

O consumo energético em kWh/m^3 para cada experimento realizado, foi determinado através da seguinte equação:

$$W = (E \times I \times t) / V_t \quad (1)$$

Onde: W é o consumo energético (kWh/m^3), E é o potencial aplicado (volts), I é a intensidade de corrente de eletrólise (Ampere), V_t o volume de efluente tratado (m^3) e t o tempo total de eletrólise (horas).

Para o cálculo do percentual de remoção, foi utilizada a seguinte equação:

$$\% \text{ de Remoção} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde: C_i = concentração inicial de sulfeto, N-amoniacal ou fenol; C_f = suas concentrações ao final do processo.

Os resultados do percentual de remoção do fenol foram analisados em função da demanda química de oxigênio (DQO). A Tabela 2 mostra o percentual de remoção para cada composto.

Podemos observar que os experimentos realizados com potencial de oxidação mais elevado (3 e 4 volts), em geral, apresentaram uma maior remoção. Vale salientar que os experimentos de número 5, 6 e 7 representam o ponto central do planejamento experimental, ou seja, eles servem como ensaios de referência que atestam a reprodutibilidade dos experimentos. O experimento de número 11 comparado aos demais do ponto central, apesar de ter apresentado um maior percentual de remoção dos contaminantes apresentou um maior consumo energético, 3,3 vezes superior, desfavorecendo a relação custo energético/benefício.

Tabela 2 – Percentual de remoção e consumo energético de acordo com a corrente elétrica obtida experimentalmente.

Experimentos	%Remoção S ²⁻	%Remoção N-NH ₄ ⁺	DQO(mg O ₂ /L)	W (kWh/m ³)
1	14,3	5	12,5	0,08
2	46	11,6	15	0,08
3	53,5	19,2	15	1,92
4	80	25	56	2
5	72	20	47	0,84
6	69	22,5	45	0,78
7	70,5	20,8	50	0,96
8	42	13	48	0,96
9	58	15	43	1,08
10	46	23	13	0,22
11	75	25,86	77	3,17

Os resultados obtidos experimentalmente foram analisados estatisticamente, como mostra a Tabela 3, para o percentual de remoção de sulfeto, N-NH₄⁺ e fenol e consumo energético. Podemos observar, através da % de variância explicada, que o modelo quadrático utilizado se ajusta bem aos resultados experimentais. O coeficiente de correlação (R) obtido para as variáveis respostas percentual de remoção de S²⁻ e consumo energético foi de 90 e 97 %, o que comprova o ajuste dos dados ao modelo quadrático utilizado na análise estatística. Através da relação, $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$, aplicado para as taxas de remoção do N-NH₄⁺ e Fenol, mostra que as variáveis apresentam uma tendência explicada pelo modelo. Para a variável resposta percentual de remoção de sulfeto, podemos afirmar que o modelo é significativo. No caso do consumo energético, o valor encontrado de 6,4 comprova que os resultados além de significativo estabelecem um modelo preditivo (Barros *et al.*, 1996).

Tabela 3 – Análise estatística dos resultados.

Análise Estatística	% de remoção do S ²⁻	% de remoção do N-NH ₄ ⁺	% de remoção da DQO	W
% de variância explicada	94,7	85	82,5	98,5
Coeficiente de correlação (R)	90	72	68	97
Teste F calculado	8,64	2,52	2,14	32
Teste F tabelado c/ 95 % de confiança	5,05	5,05	5,05	5,05
$F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$	1,71	0,5	0,42	6,4
Erro puro	2,25	1,63	6,333	0,0084
Falta de ajuste	0,79251	0,43604	0,36218	0,93958

A partir da análise estatística dos resultados, foi possível estabelecer um modelo quadrático (Equações 3, 4, 5 e 6) para o percentual de remoção do sulfeto, N-NH₄⁺, fenol e consumo energético. O modelo matemático obtido a partir do programa STATISTICA 5.0, foi utilizado para representar as variáveis respostas em função da interdependência entre a vazão volumétrica Qv (L/h) e potencial de célula E (volts). Os coeficientes em negrito nas equações apresentadas representam os parâmetros mais significativos ou influentes no modelo proposto.

Tabela 4 – Equações codificadas propostas pela análise estatística dos resultados.

Variáveis Respostas	Equações Codificadas	
% de remoção do S^{2-}	$70,50 + 14,27E - 6,7E^2 + 10,10Qv - 11,95Qv^2 - 1,3EQv$	(3)
% de remoção do $N-NH_4^+$	$21,10 + 3,95E + 0,661E^2 + 1,90Qv - 4,553Qv^2 - 0,20EQv$	(4)
% de remoção da DQO	$47,33 + 16,751E - 6,3221E^2 + 4,553Qv - 6,073Qv^2 + 9,62EQv$	(5)
W	$0,86 + 0,9915E + 0,333E^2 + 0,031Qv - 0,0043Qv^2 + 0,02EQv$	(6)

O estudo dos principais efeitos de interação sobre a eficiência de remoção do processo foi realizado por meio da metodologia de análise das superfícies de respostas.

Podemos observar que a variação da eficiência de remoção do sulfeto com o potencial aplicado de 4,4 volts e vazão de 404 L/h, e que a remoção é superior a 70 %, como mostra a Figura 2. Neste caso o processo é beneficiado com o aumento da convecção (aumento de transferência de massa). No caso do aumento de potencial, é provável que com o aumento da produção de gás gerada eletroquimicamente existe uma ligeira redução na taxa de eficiência do processo, devido ao aumento da resistividade do meio e diminuição da taxa de transferência de massa.

Figura 3 mostra que a eficiência do processo eletroquímico na remoção do nitrogênio amoniacal, é favorecido com o aumento linear do potencial. No entanto o mesmo não acontece com a variação da vazão de alimentação onde a eficiência decai com seu aumento. Isto indica que neste caso a cinética eletroquímica apresenta uma maior influência sobre o percentual de remoção.

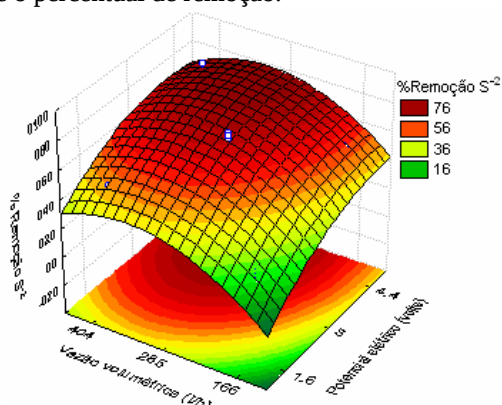


Figura 2 – Percentual de remoção do sulfeto (Potencial elétrico (volts) x Vazão (L/h)).

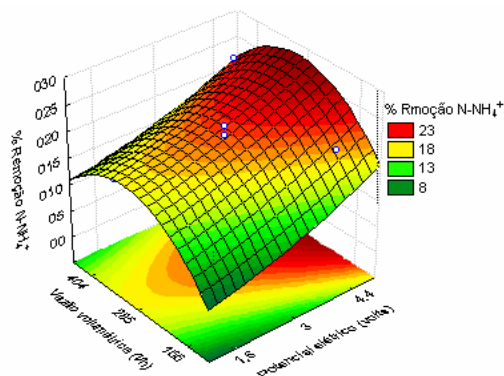


Figura 3 – Percentual de remoção do $N-NH_4^+$ (Potencial elétrico (volts) x Vazão (L/h)).

Como mencionamos anteriormente, o percentual de remoção do fenol foi analisado a partir da análise de DQO como mostra a Figura 4. A variação da eficiência de remoção sofre uma contribuição concorrente de ambos os parâmetros operacionais indicando que a oxidação do fenol é provavelmente regida tanto pelo aspecto cinético como pela difusão/convecção. Por outro lado no que diz respeito ao consumo energético, verifica-se, como era de esperar um aumento exponencial, no entanto, a escolha do potencial que ofereça maior rendimento de remoção com baixo consumo de energia foram observados nos experimentos 5, 6 e 7 da matriz de planejamento experimental onde para uma vazão de alimentação 285 L/h e potencial de célula de 3 volts, os rendimentos de remoção médios encontrados foram: 70 % para o sulfeto, 20 % para o $N-NH_4^+$ e 45 % para o fenol.

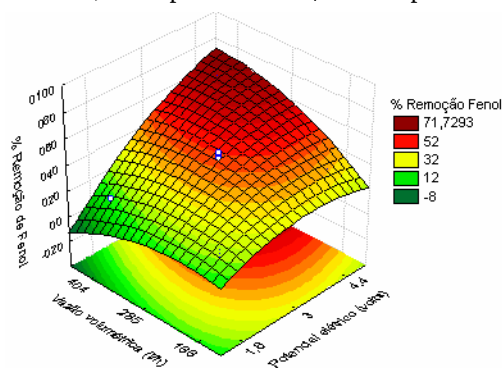


Figura 4 – Percentual de remoção do fenol (Potencial elétrico (volts) x Q vazão (L/h)).

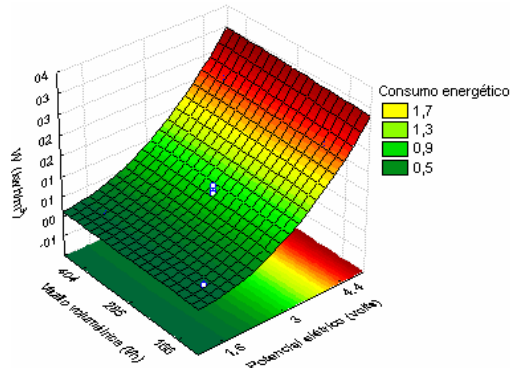


Figura 5 – Consumo energético (kWh/m^3) a partir da corrente elétrica obtida experimentalmente.

4. Conclusões

O coeficiente de correlação (R) obtido para as variáveis respostas percentual de remoção de S^{2-} e consumo energético foi de 90 e 97 %, o que comprova o ajuste dos dados ao modelo quadrático utilizado na análise estatística;

Através da relação, $F_{\text{Calculado}}/F_{\text{Tabelado}}$, aplicado para as taxas de remoção do $N-NH_4^+$ e fenol, mostra que as variáveis apresentam uma tendência explicada pelo modelo;

Foi observado que a vazão não tem influência significativa na remoção do N-amoniaco, indicando que o processo oxidativo é favorecido com o aumento linear do potencial. Isto indica que neste caso a cinética eletroquímica apresenta uma maior influência sobre o percentual de remoção deste contaminante;

O percentual de remoção do composto orgânico fenol foi analisado a partir da análise de DQO. A variação da eficiência de remoção sofre uma contribuição concorrente de ambos os parâmetros operacionais indicando que a oxidação do fenol é provavelmente regida tanto pelo aspecto cinético como pela difusão/convecção;

Foi observado que o consumo energético apresenta um aumento exponencial com o potencial de célula. Os maiores rendimentos de remoção levando-se em consideração a escolha do potencial que ofereça maior rendimento com baixo consumo de energia foram observados nos experimentos 5, 6 e 7 onde para uma vazão de alimentação 285 L/h e potencial de célula de 3 volts, os rendimentos de remoção médios encontrados foram: 70 % para o sulfeto, 20 % para o $N-NH_4^+$ e 45 % para o fenol.

5. Referencia Bibliográfica

- APHA-AWWWA-WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18 th edition. Washington D. C.: American Public Health Association, 1995.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. and BRUNS, R. E.; Planejamento e Otimização de Experimentos. Editora da Unicamp, São Paulo, 1996.
- Boletim Técnico da PETROBRÁS, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, abril/junho de 2000.
- COMNINELLIS, C. E NERINE, A.; Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for wastewater Treatment. Journal of applied Electrochemistry, v.25, p. 23-28, 1995.
- QUEIROZ, M. S., Abreu, E. S. V. e Neto, O. A. A.; “Processo Eletrolítico Aplicado ao Tratamento de Efluentes Salinos”. Rio Oil & Gás Conference held in Rio de Janeiro, Brazil, 5 – 8 October, 1998.
- QUEIROZ, M. S., SOUSA, A. D., SABOIA, E., GOMES, N. T. & NETO, O. A. A.; “Aplicação do Processo Eletrolítico ao Tratamento de Água de Produção”. Relatório DITER n. 08/96 – DITER/SEBIO, CENPES, março de 1996.
- SZPYRKOWICZ, L., GEOFFREY, H. K., SANTOSH, N. K. and DE FAVERI, M.; Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters, Chemical Engineering Science, Volume 56, Issue 4, Pages 1579-1586. February 2001.
- MORAES, P. B.; “Aplicação do processo Eletrolítico em Efluentes de Refinaria de Petróleo e Efluente Simulado utilizando Eletrodos de Ti/TiRuO₂ e Eletrodos de Ferro Fundido”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Rio Claro São Paulo-Dissertação de Mestrado, 2000.
- MUSTAFÁ, George de Souza; “Reutilização de Efluentes Líquidos em Indústria Petroquímica”. Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia – Dissertação de Mestrado. www.teclim.ufba.br/curso/monografias/novas/dissertacao_mestrado_mustafa.pdf. Fevereiro de 2005.

6. Agradecimentos

Ao PRH-25 ANP/MCT-CCT/UFCG - Campina Grande PB e a Agência Nacional de Petróleo pela concessão da bolsa de estudo e ao incentivo a pesquisa, como também aos demais órgãos colaboradores – FINEP , CTBRASIL e CTPETRO.