



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

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA TECNOLOGIA ELETROQUÍMICA

Amaro Carlos dos Santos, Sandra Rodrigues da Silva, Josealdo Tonholo, Carmem Lúcia P. S. Zanta

Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A.C. Simões,
Tabuleiro do Martins, Maceió- AL, 57072-970, clp@qui.ufal.br

Resumo – Neste trabalho foi estudado a viabilidade de aplicação de tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo. Para este estudo utilizou-se DSA[®] como material eletródico e testou-se a metodologia no tratamento de amostras de água produzida coletada na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas (Estação Coletora de Pilar). Foi avaliada a influência da densidade de corrente e da concentração da água produzida. No estudo da densidade de corrente obteve-se a relação de consumo de 4,8 C de energia para a degradação de 1 ppm de carbono a carga excedente é utilizada em reações paralelas. A metodologia se mostrou bastante eficiente para o tratamento da solução diluída, tendo sido observado a redução de 100% de carbono após 8 horas de eletrólise. No entanto, em função de exigências legais os estudos com soluções concentradas deverão ser otimizados. Os estudos confirmam a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica no tratamento de efluentes da extração do petróleo tanto através da oxidação direta, flotação ou eletrodeposição dos metais.

Palavras-Chave: água produzida; DSA[®]; eletrodegradação

Abstract – In this work it was studied the viability of application of technology electrochemistry in the treatment of the produced water of petroleum. For this study DSA was used as electrodic material and the methodology was tested in the treatment of samples of produced water collected in the industrial area of the Assets of Production of Alagoas (Pilar Station). The influence of the current density and of the concentration of the produced water was evaluated. In the study of the current density it was obtained the relationship of consumption of 4,8 C of energy for the degradation of 1 ppm of carbon the load surplus it is used in parallel reactions. The methodology was efficient for the treatment of the diluted solution, having been observed the reduction of 100% of carbon after 8 hours of electrolysis. However, in function of legal demands the studies with concentrated solutions should be optimized. The studies confirm the applicability of the technology electrochemistry in the treatment of wastewater of the petroleum extraction through the direct oxidation, flotation or electrodeposition of the metals.

Keywords: wastewater of petrol company, DSA[®]; electrodegradation

1. Introdução

A água produzida de petróleo é um dos principais resíduos gerados durante o processo de extração e o seu tratamento tem sido um desafio em função da complexidade e da quantidade do resíduo gerado.

Diante das restrições impostas pelos órgãos ambientais, faz-se necessário um tratamento com a finalidade de reduzir o teor dos contaminantes a níveis permitidos pela legislação, antes da mesma ser descartada no meio ambiente.

Um processo muito estudado e bastante promissor na atualidade é o eletroquímico, onde através da ação do próprio elétron, as substâncias tóxicas e nocivas ao meio ambiente são removidas ou transformadas através de reações de oxido-redução em substâncias menos tóxicas. A tecnologia eletroquímica apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, as condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas.

A aplicação da tecnologia eletroquímica sempre foi limitada pela estabilidade do material eletródico. Hoje em dia, com a evolução de novos materiais, a utilização de eletrodos estáveis como o Ânodos Dimensionalmente Estáveis, DSA (dimensional anodes stable), proporcionam uma ampla aplicação sem o desgaste dos eletrodos (Trasatti, 2000). Os ADE apresentam excelentes propriedades eletroquímicas o que tem incentivado estudos sobre a aplicação destes materiais no tratamento de efluentes e águas industriais (Comninellis e Pulgar, 1991; Comninellis e Nerini, 1995; Fóti et al., 1999; Motheo et al., 2000; Zanta et al., 2000; Zanta et al., 2003).

Dentro deste contexto, este estudo objetiva estudar a aplicação da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo, para isto foram coletadas amostras na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas (Estação Coletora de Pilar), na saída de água do vaso trifásico de tratamento termo-químico TO-75 e utilizou-se DSA como material eletródico.

2. Experimental

2.1 Materiais e Equipamentos

Neste estudo utilizou-se como cátodo e ânodo DSA[®] como composição semelhante a do processo industrial cloro-soda, $\text{Ti/Ru}_{0,34} \text{Ti}_{0,66} \text{O}_2$, com dimensões 4 x 4 cm. Como eletrodo de referência utilizou-se Ag/AgCl , Cl^- a 0,1 mol. dm^{-3} e como auxiliar duas placas de DSA com dimensões 4 x 4 cm. As eletrólises foram realizadas utilizando uma fonte geradora de corrente POWER SUPPLY EMG 1834 e agitador magnético STIRRER, modelo OP-912/3.

2.2.Procedimento

O estudo foi dividido em duas partes: na primeira trabalhou-se com diferentes densidades de corrente a fim de se obter uma correlação entre a quantidade de eletricidade consumida e a quantidade de matéria orgânica degradada, nesta etapa trabalhou-se com a solução diluída de 50% de água produzida em água deionizada e aplicou-se correntes de 25, 50 e 100 mA cm^{-2} . Na segunda etapa fixou-se a densidade de corrente em 100 mA cm^{-2} e variou-se a concentração da solução em 25, 50 e 100% da água produzida em solução.

Durante as eletrólises foram coletadas amostras em tempos pré-determinados para fins de análise do teor de carbono através da determinação da Demanda Química de Oxigênio DQO. Nas eletrólises foram monitorados o potencial dos eletrodos, temperatura e o pH da solução.

3. Resultados e Discussões

3.1 Estudo em Função da Densidade de Corrente

A Figura 1 nos mostra a eficiência do processo eletrolítico para a redução do teor de carbono em função do tempo de eletrólise. Para todas as densidades de corrente (25, 50 e 100 mA cm^{-2}) pode ser observado a redução da concentração de carbono, no entanto observou-se apenas um ligeiro aumento da eficiência do processo em função do aumento da densidade de corrente: 41, 47 e 50% de redução da concentração de carbono para as densidades de 25, 50 e 100 mA cm^{-2} respectivamente após 8h de eletrólise. O fato do aumento da eficiência do processo não ser proporcional ao aumento da densidade de corrente indica que parte da corrente aplicada é utilizada em reações paralelas como a reação de desprendimento de oxigênio ou cloro, reações que ocorrem simultânea a reação de oxidação. A reação de desprendimento de gás é uma etapa importante do processo, pois o gás eletrogerado arrasta o óleo e material particulado para a superfície da solução (eletroflotação). Na reação de desprendimento de cloro tem espécies intermediárias bastante reativas que atuam como agente oxidante auxiliando o processo de degradação.

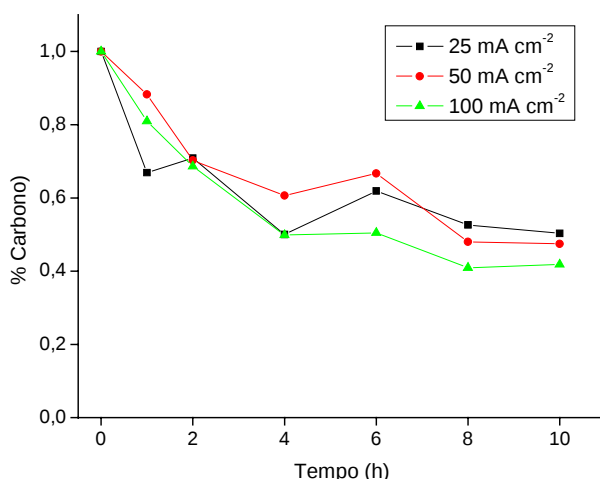


Figura 1. Teor percentual de Carbono* em função do tempo de eletrólise em diferentes densidades de corrente. Eletrodo $\text{Ti/Ru}_{0,34}\text{Ti}_{0,66}\text{O}_2$. $T=25^\circ\text{C}$. Área 16cm^2 . *[% Carbono = $(\text{DQO}/\text{DQO}_{T=0}) \times 100$]

Analisando-se os dados da Tabela 1 observamos que para a densidade de 25 mA cm^{-2} temos a relação de consumo de 4,8 C de energia para a degradação de 1 ppm de carbono. Os dados indicam que a carga excedente a este valor é gasto nas reações paralelas.

Tabela 1- Relação de carga aplicada e quantidade de carbono reduzido em função da densidade de corrente.

Densidade de corrente (mA cm^{-2})	Concentração inicial (ppm)	Carbono reduzido (ppm)	Carga aplicada (A s^{-1})
25	302	150	720
50	333	175	1440
100	325	189	2880

Durante todas as eletrólises foi observada a deposição de uma camada de material esbranquiçado sobre os cátodos, sendo que em determinadas condições a espessura da camada foi tão significativa que não permitiu a conclusão da eletrólise. Esta camada também foi observada por Queiroz (1996) em estudos eletroquímicos no tratamento da água produzida. Este resíduo foi caracterizado como hidróxidos e carbonatos de sais presentes na solução. Esta deposição desperta outro interesse: a aplicação da tecnologia eletroquímica na remoção de metais através da eletrodeposição.

3.2 Estudo em função da concentração da solução

A concentração da solução influencia significativamente na eficiência do processo de oxidação. Como pode se observar na Figura 2, o aumento da concentração diminui acentuadamente a eficiência. A concentração também influencia na quantidade do material depositado sobre os cátodos, maior concentração maior a camada do depósito. Por outro lado, o aumento da concentração da água produzida em solução aumenta a condutividade da solução a diminuiu potencial entre os eletrodos Tabela 2. Conforme as leis ambientais a diluição do efluente ou resíduo não é permitida, neste caso deveremos otimizar as condições de eletrólise buscando trabalhar sempre com a solução concentrada, ou seja *in natura*, sem adição de novos reagentes.

O pH da solução que inicialmente é de 6,2 aumentou ligeiramente após duas horas e depois se manteve constante em 6,8 até o fim da eletrólise. Quando a camada de depósito se torna significativa tem-se a diminuição do pH da solução em função de que a material depositado diminui a liberação da hidroxila aumentando a concentração de ácido clorídrico na solução. A temperatura se manteve constante durante toda a eletrólise ao redor de $33 \pm 1^\circ\text{C}$.

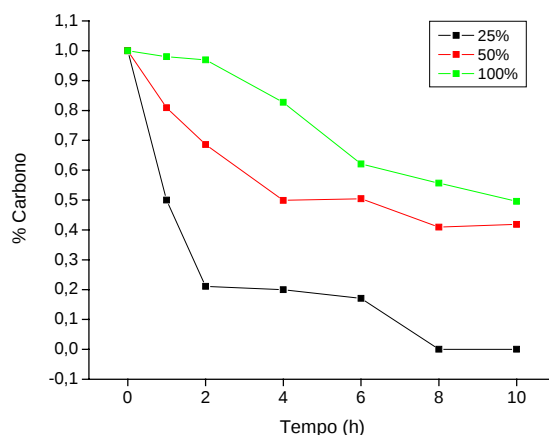


Figura 2. Teor percentual de Carbono* em função do tempo de eletrólise em diferentes concentrações de solução. Eletrodo Ti/Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂. T=25°C. Área 16cm². *[% Carbono = (DQO/DQO_{T=0}) x 100]

Tabela 2. Potencial entre o cátodo ânodo (Volts)

Tempo (h)	25 mA cm ⁻²	50 mA cm ⁻²	100 mA cm ⁻²
0	6,1	6,0	4,7
1	6,4	6,3	5,3
2	6,4	6,1	5,2
4	----	6,1	5,2
6	6,0	6,1	5,2
8	5,9	6,0	5,2
10	6,0	6,1	5,2

4. Conclusões

Neste estudo observou-se que a densidade de corrente não influencia na eficiência do processo. Observou-se a relação de consumo de 4,8 C de energia para a degradação de 1 ppm de carbono. Em altas densidades de corrente parte da energia aplicada é gasta em reações paralelas. A concentração, no entanto, define a velocidade da degradação. Em solução diluída (25% de água produzida) obteve-se a redução de 100% da carga orgânica após 8 horas de eletrólise. Embora o resultado seja bastante interessante, objetiva-se trabalhar com a solução concentrada, sem nenhuma diluição. A eficiência do tratamento da água produzida foi associada a três fatores: a) oxidação direta do resíduo orgânico sobre o eletrodo; b) remoção do material particulado pelos gases eletrogerados (eletroflotação); c) oxidação indireta através de espécies intermediárias reativas. Os resultados indicam que a tecnologia eletroquímica também pode ser aplicada na remoção de metais através da eletrodeposição. Os resultados confirmam a aplicabilidade da tecnologia eletroquímica no tratamento da água produzida de petróleo.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq\CTPetro, CAPES e FAPEAL.

6. Referências

- COMNINELLIS, CH., NERINI, A.; Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, v. 25, p. 23-28, 1995.
- COMNINELLIS, C., PULGARIN, C. Anodic-Oxidation Of Phenol For Waste-Water Treatment. *J. Appl. Electrochem.* v. 21, n. 8, p. 703-708, 1991.
- FÓTI, G., GANDINI, D., COMNINELLIS, CH.; Anodic oxidation of organic on thermally prepared oxide electrodes. *Curr. Top. Electrochem.*, v. 5, p. 71-91, 1997.

- QUEIROZ, M. S., Aplicação do Processo Eletrolítico ao Tratamento de Efluentes da Indústria do Petróleo, Relatório Interno DITER/SEBIO, Rio de Janeiro: PETROBRAS/ CENPES/ DITER/SEBIO, 1996.
- MOTHEO, A. J.; GONZALEZ, E. R.; TREMILIOSI-FILHO, G.; OLIVI, P.; ANDRADE, A. R.; KOKOH, B.; LÉGER, J.M.; BELGSIR, E. M.; LAMY, C.; The oxidation of formaldehyde on high overvoltage DSA type electrodes. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 11 n. 1, p. 16-21, 2000.
- TRASATTI, S.; Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®]. *Electrochim. Acta*, V. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000.
- ZANTA, C.L.P.S.; ANDRADE, A.R. AND BOODTS, J.F.C.; Electrochemical Behavior of Olefinas. Oxidation at Ruthenium-Titanium Dioxide and Iridium-Titanium Dioxide Coated Electrodes”, *J. Appl. Electrochem.*, v.30, n. 4, p. 469-478, 2000.
- ZANTA, C.L.P.S; MICHAUD P.-A. COMNINELLIS, CH.; ANDRADE, A. R.; BOODTS, J.F.C., Electrochemical Oxidation of p-chlorophenol on SnO₂-Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. *J. Appl. Electrochem.*, v. 33, p. 1211-1215, 2003.