



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

DESENVOLVIMENTO DE ELETROFLOTADORES PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO.

Abel Coelho da Silva Neto, Josealdo Tonholo, Carmem Lúcia P. S. Zanta

Departamento de Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, BR
104 - Norte, Km 97, Tabuleiro dos Martins - Maceió - AL, CEP 57072-970,
abelcsn@hotmail.com, clp@qui.ufal.br

Resumo – Eletrólises foram realizadas variando-se os seguintes parâmetros: densidade de corrente e material anódico e catódico. Nas eletrólises são avaliados materiais e condições experimentais referentes tanto a eficiência do processo quanto ao tempo de vida. Eletrólises preparativas foram realizadas e a evolução do processo de oxidação foi monitorada por DQO. Eletroflotações com eletrodos de alumínio foram realizadas. Os complexos de hidróxido de alumínio (formados na etapa de geração eletroquímica dos íons alumínio) adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores que podem ser removidas por flotação. Nesta fase experimental desenvolvida em bancada, filtrações são realizadas para separar o material floculado. Desta filtração resulta um filtrado límpido, significando que, do ponto de vista macroscópico, o efluente está sendo satisfatoriamente descontaminado. As comparações entre eletrólises realizadas em mesmas condições com eletrodos de alumínio e com eletrodos DSA mostraram que este último apresenta maior eficiência para a redução de DQO. A formação de uma camada de hidróxidos e carbonatos sobre o cátodo tem sido bastante prejudicial e, portanto, tornou-se o principal objetivo atual da pesquisa a eliminação de tal obstáculo. Esta constatada a necessidade de controlar o pH para melhor formação do agente coagulante.

Palavras-Chave: Petróleo; Eletroflotação; Eletrocoagulação; Alumínio.

Abstract – Electrolyses were accomplished being varied the following parameters: current density and material anodic and cathodic. In the electrolyses are available materials and experimental conditions with relationship at the efficiency of the process the life time of electrodes. Electrolyses were accomplished and the evolution of the oxidation process was monitored by DQO. Electroflotation with electrodes of aluminum was accomplished. The complexes of hydroxide of aluminum (formed in the stage of generation electrochemistry of the aluminum ions) adsorbed-if in colloidal particles, originating larger particles than they can be removed by flotation. In this experimental phase the filtrations are accomplished to separate the agglomerate material. Of this filtration it results a limpid filtrate, meaning that, of the macroscopic point of view, the wastewater is satisfactorily clear. The comparisons among electrolyses accomplished in same conditions with electrodes of aluminum and DSA showed that this last one presents larger efficiency for the reduction of DQO. The formation of a hydroxides layer and carbonate on the cathode been quite harmful and, therefore, it became the main current objective of the research the elimination of such obstacle. This verified the need to control the pH for better the flotation process.

Keywords: Petroleum; Electroflotation, Electrocoagulation; Aluminum.

1. Introdução

Na indústria do petróleo a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino, além de existir uma grande quantidade de água misturada ao próprio óleo que é separado após o processo de extração.

A proporção água/óleo aumenta com a idade do poço atingindo em alguns casos a proporção de mais 90% de água. Nos terminais e nas refinarias além da água gerada pela separação das fases óleo/água tem-se as águas de processo e refrigeração. No transporte além da água residual gerada na lavagem de tanques, caminhões e navios tem-se também a chamada "água de lastro", água utilizada para encher os tanques dos navios vazios que retornam a sua origem após descarregar a carga.

Atualmente a PETROBRAS produz aproximadamente 86.000 m³ por dia apenas de água de produção (extração e refino). Após tratamento esta água é injetada nos poços ou descartada via emissário diretamente no mar ou efluentes.

Os processos atuais de tratamento envolvem flotação, separação de fases através de hidrociclone ou centrifugas e tratamento biológico. A flotação e os processos de separação de fase são pouco eficientes para a remoção de fenóis, nitrogenados, sulfetos e metais pesados. O tratamento biológico apesar de eficiente para remoção destes poluentes refratários, se depara com duas problemáticas: a aclimação de microorganismos em meios de cultura com alta salinidade e o tempo de tratamento.

Dentro deste contexto verifica-se a necessidade de se desenvolver novas tecnologias que permitam de forma eficiente o tratamento da água de produção de extração de petróleo.

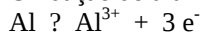
Um procedimento que tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de efluentes é a eletrofloculação, que consiste basicamente na realização de uma eletrólise com ânodos de sacrifícios. O alumínio é um material bem apropriado para sofrer oxidação neste processo, principalmente em razão do baixo potencial aplicado, de ser um ótimo agente coagulante e de não promover danos ambientais significativos.

No processo de eletrofloculação a geração eletroquímica do agente coagulante é uma etapa determinante para que a coagulação ocorra de maneira controlada e eficiente. No caso da geração de cátions Al³⁺ a partir de um ânodo de alumínio metálico (eletrodo ativo) precisam ser levados em consideração fatores importantes, tais como: a diferença de potencial aplicada entre os eletrodos, a corrente obtida a temperatura e o pH da solução.

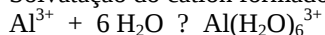
Gerado o alumínio carregado positivamente, passa a ocorrer a coagulação das partículas devido a um processo de hidrólise que resulta na formação do hidróxido de alumínio (agente coagulante), principal responsável pela remoção das impurezas do efluente.

As equações que representam as etapas do processo são as seguintes (*Crespilho e Oliveira, 2004*):

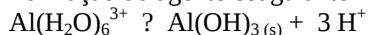
- Oxidação do alumínio sólido (reação anódica)



- Solvatação do cátion formado



- Formação do agente coagulante



-Reação Global:



Os complexos formados na solução aquosa aderem-se às partículas nela existente, originando flocos maiores, cuja estabilidade depende do pH do meio. Segundo Crespilho e Oliveira (2004) a melhor faixa de pH para estabilidade dos complexos formados está entre 6,0 e 7,0.

Isto posto, este trabalho tem como objetivo geral o dimensionamento e a análise do desempenho de um eletroflotador - eletrocoagulador para tratamento da água residual da indústria do petróleo e, como objetivos específicos, avaliar materiais adequados para constituírem cátodos e ânodos, que serão utilizados em reatores eletroflotadores e eletrocoaguladores, propiciando a oxidação de compostos nitrogenados, sulfetos, fenóis e outros materiais orgânicos dissolvidos, a remoção de metais pesados por deposição no cátodo, a coagulação de material particulado e/ou emulsificado, bem como a flotação e separação em fases do material sólido gerado na coagulação; desenvolver tecnologia de tratamento de águas residuais para aplicação nas unidades industriais de processamento de petróleo e de outros efluentes.

2. Parâmetros Associados à Eletrofloculação

O processo de geração do agente coagulante está diretamente relacionado com a corrosão do ânodo, que por sua vez depende da **diferença de potencial aplicada** entre os eletrodos. De acordo com as leis estabelecidas por Faraday, a carga aplicada é diretamente proporcional à quantidade total de reagentes (oxidados ou reduzidos). Na eletrocoagulação este é um parâmetro que deve ser bem definido, pois é o que determina a velocidade que o agente coagulante é gerado e disponibilizado na solução.

A **distância entre os eletrodos** também deve ser considerada para realização da eletroflotação, pois a potência necessária para se obter determinada corrente é inversamente proporcional ao quadrado da distância. Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior a resistividade oferecida pela solução.

A **corrente elétrica** utilizada deve ser definida pensando principalmente no fator econômico, procurando sempre evitar correntes muito elevadas que propiciariam uma perda de potência devido a sua dissipação como energia térmica pela solução. O uso de densidades de corrente muito altas provocam um desgaste acelerado do ânodo sem o devido aproveitamento do agente coagulante.

Outro parâmetro importante é o **pH** do efluente que, na eletroflotação com eletrodos de alumínio, torna-se normalmente equilibrado próximo ao neutro devido a fatores como evolução de hidrogênio no cátodo, hidrólise do alumínio, formação de oxigênio no ânodo, formação de outros hidróxidos insolúveis entre outros.

A **temperatura** é um parâmetro importante do ponto de vista energético, pois em maiores temperaturas a condutividade da solução é maior. Entretanto, temperaturas muito elevadas podem provocar uma desestabilização dos complexos coloidais formados.

3. Metodologia

Estudos eletroquímicos foram realizados em sistemas denominados *celas eletroquímicas*, que apresentam pelo menos dois eletrodos imersos em uma solução eletrocondutora, onde ocorre o transporte de carga entre os eletrodos através do movimento de íons. Essa solução é chamada de *eletrólito*.

Entre os eletrodos existe uma diferença de potencial, chamado *potencial de cela*, cujo valor depende das características do sistema e não depende de haver ou não fluxo de corrente na cela.

Os estudos eletroquímicos, normalmente, se detêm na semi-reação que ocorre em um dos eletrodos, sendo este denominado *eletrodo de trabalho*, e o outro é identificado por *eletrodo auxiliar* ou *contra-eletrodo*. Um terceiro eletrodo, denominado *eletrodo de referência*, pode ser utilizado em uma cela eletroquímica com o objetivo de medir ou controlar o potencial do eletrodo de trabalho.

Nas celas eletrolíticas há passagem de corrente faradaica na interface eletrodo/solução promovendo uma semi-reação (oxidação ou redução) que é governada pela lei de Faraday.

O estudo do comportamento de um sistema eletroquímico consiste em manter algumas variáveis da cela constantes e observar como as outras se alteram a cada modificação feita nas variáveis controladas. Assim, podem-se então obter, experimentalmente, informações termodinâmicas e cinéticas, entre outras, sobre o sistema.

No tocante ao tratamento da água de produção do petróleo existem dois inconvenientes: incrustação sobre o cátodo devido à deposição de hidróxidos e carbonatos e baixo tempo de vida útil dos ânodos (ao redor de dois meses) em função da deposição de óleo sobre os eletrodos. A busca de soluções para esses problemas pode levar ao uso de associação de tecnologias, como a aplicação de Ânodos Dimensionalmente Estáveis DSA® em conjunto com eletrodos ativos formadores de agentes coagulantes, promovendo a eletroflotação (EF) combinada com a eletrocoagulação. De fato, segundo Crespilho (2004), a EF está renascendo, pois vários trabalhos vêm sendo realizados e publicados nesta área.

Os complexos de hidróxido de alumínio (formados na etapa de geração eletroquímica dos íons alumínio) adsorvem-se em partículas coloidais, originando partículas maiores que podem ser removidas por flotação. Tendo em vista uma floculação satisfatória, é preciso entender o sistema coloidal do tipo de efluente a ser tratado, para que os parâmetros que envolvem esse fenômeno possam ser controlados.

Por meio das leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de reagentes. Na eletrocoagulação este fato está diretamente relacionado com o desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Portanto a produção de alumínio em solução está intimamente relacionada à carga, que por sua vez, pode ser controlada pela corrente aplicada.

Celas eletroquímicas foram montadas utilizando-se eletrodos de alumínio em diferentes formatos (cilíndricos concêntricos ou em placas paralelas) e foram comparadas as respectivas eficiências através de medidas de Demanda Química de Oxigênio (DQO). Também foram realizadas eletrólises utilizando-se cátodos do tipo DSA com ânodos de alumínio e com ambos (ânodo e cátodo) de DSA.

O pH e a temperatura foram monitorados para observação de sua variação em função dos parâmetros estudados. Diferentes densidades de corrente foram aplicadas em eletrólises com durações de até seis horas, fazendo-se a coleta de amostras a cada uma hora para análises de DQO.

Foi testada a inversão de polaridade em intervalos de tempo definidos com o propósito de eliminar o problema da formação da camada de hidróxidos e carbonatos sobre a superfície do cátodo.

4. Resultados e Discussão

Os diferentes formatos dos eletrodos de alumínio (cilíndricos ou em placas) não mostraram mudanças significativas nos parâmetros estudados. Entretanto a montagem dos eletrodos em placa permite melhor

homogeneização da solução, bem como uma melhor visualização das faces dos eletrodos, facilitando a observação da formação (indesejada) de precipitado sobre o cátodo.

As comparações entre eletrólises realizadas em mesmas condições com eletrodos de alumínio e com eletrodos DSA mostraram que este último apresenta maior eficiência para a redução de DQO. Para uma densidade de corrente de 10 mA/cm^2 , com eletrodos de alumínio a redução é em média de 3,5% por hora (até a 3ª hora) e com eletrodos DSA a redução é em média 4,1% por hora. Se levado em conta o preço do material, o eletrodo de alumínio mostrasse mais vantajoso. Porém este apresenta o problema de maior formação de precipitado sobre o cátodo (Figuras 1 e 2), praticamente inutilizando o eletrodo após três horas de eletrólise. Estudos estão sendo realizados para evitar a formação deste precipitado.



Figura 1: Hidróxidos e Carbonatos sobre o cátodo. Vista de perfil.



Figura 2: Hidróxidos e Carbonatos sobre o cátodo. Vista lateral.

O acompanhamento da temperatura mostrou que esta aumenta a medida que há a deposição sobre o cátodo, sendo este aumento observado mais rapidamente quando maior for a densidade de corrente utilizada. Este aumento da temperatura devesse a um aumento da resistência entre os eletrodos e conseqüentemente do potencial aplicado para se obter a corrente desejada, sendo parte da potência dissipada em forma de energia térmica.

O pH, que inicialmente está em torno de 6,0 (na água produzida), após uma hora de eletrólise, torna-se mais ácido assumindo valores entre 4,0 e 5,0, dependendo da corrente aplicada. Este fato é prejudicial em vários aspectos e é devido ao isolamento do cátodo que impede a redução dos prótons. Um dos prejuízos é dificultar a complexação com o hidróxido de alumínio, ou mesmo a formação deste, que é favorecida em meio neutro ou levemente alcalino.

Não obstante as dificuldades supracitadas, o método tem se mostrado promissor, pois obtém-se, após a eletrofloculação seguida de decantação ou filtração, um efluente bastante límpido (Figura 3 e 4).



Figura 3: Água produzida sob agitação. Início da eletrólise.



Figura 4: Parte do efluente filtrado após três horas de eletrólise.

O estudo da densidade de corrente mostra que valores da ordem de 50 mA cm^{-2} ou superiores sacrificam muito rapidamente o cátodo e provocam grande corrosão no ânodo sem uma compensação significativa na eliminação dos contaminantes, além de que o custo com energia elétrica é bastante significativo na avaliação do processo. Densidades de corrente da ordem de 10 mA cm^{-2} exigem um tempo de residência muito grande, o que não é viável diante do volume de água produzida na extração do petróleo por dia. Valores entre 20 e 25 mA cm^{-2} são sugeridos como eficientes e econômicos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq-CTPetro, CAPES e FAPEAL.

6. Referências

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M. O. O. – *Eletroflotação: Princípios e Aplicações*. 1ed. São Carlos, 2004, 96p.