

## TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS DA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO UTILIZANDO O MÉTODO DA ELETROFLOTAÇÃO

Amaro Carlos dos Santos<sup>1</sup>, Sônia Maria da Cruz<sup>1</sup>, João Inácio Soletti<sup>2</sup>, Sandra Helena de Carvalho<sup>2</sup>, Josealdo Tonholo<sup>1</sup>, Carmem Lúcia P. S. Zanta<sup>1</sup>, Almir Mirapalheta<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Tabuleiro dos Martins, Maceió-Al, 57072-970, [clp@qui.ufal.br](mailto:clp@qui.ufal.br)

<sup>2</sup>Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Tabuleiro dos Martins, Maceió-Al, 57072-970, [jsoletti@cetec.qui.ufal](mailto:jsoletti@cetec.qui.ufal)

O presente trabalho é dirigido ao tratamento de água produzida de petróleo, um dos principais resíduos gerado durante o processo de exploração e produção na indústria petrolífera. Várias metodologias estão sendo estudadas visando o tratamento desse fluente. Esse trabalho estuda a possibilidade aplicação da tecnologia de eletroflotação no tratamento desse efluente. Para isso, foi utilizado efluente sintético, preparado na proporção de 33 litros de água para 50 mL de petróleo bruto em um reservatório com um agitador mecânico durante 30 minutos, sendo todas as etapas desenvolvidas a nível de bancada. Utilizou-se como gerador de bolhas, uma cela eletroquímica de compartimento único, em forma de reator cilíndrico vertical, operando em sistema contínuo, com alimentação na parte superior e com saída do efluente tratado na parte inferior. Como material anódico utilizou-se o ADE (Ânodo Dimensionalmente Estável) comercial, e como material catódico o aço 316. A avaliação do material do eletrodo de trabalho foi efetuada através da voltametria cíclica em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Ao final efetuou-se a análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Teor de Óleos e Graxas (TOG), para uma avaliação final da eficiência do processo da eletroflotação na remoção de partículas oleosas em suspensão, bem como as diversas partículas sólidas. Os resultados mostraram que foi possível obter remoções de TOG e DQO superiores a 90%.

*Palavras-chave: eletroflotação; ADE; efluente de petróleo*

### 1. INTRODUÇÃO

A população mundial tem aumentado consideravelmente nos últimos tempos. Com isso as necessidades por bens e serviços, principalmente por produtos industrializados, torna-se cada vez mais presente no cotidiano das pessoas. A consequência é a expansão da indústria e com isso um maior volume de resíduos gerados a partir dessa atividade.

Efluentes industriais podem conter metais, sais, materiais inorgânicos e também compostos orgânicos, de tratamento mais difícil. Segundo a legislação, não é permitido o descarte desses efluentes sem tratamento, exigindo, portanto a adequação desses efluentes antes do descarte.

No caso particular da indústria de petróleo, a situação é ainda mais crítica, pois seu principal resíduo, a água produzida, tem a composição muito complexa. A água produzida, ou água de produção, faz parte da própria geração do petróleo e sua composição e volume varia com o local de extração. A proporção água produzida/óleo pode chegar a 90% de água produzida em poços mais velhos. Geralmente a água produzida contém alto teor de sal, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos (componentes inorgânicos), como também substâncias orgânicas dissolvidas resultantes de longos períodos geológicos que água e compostos orgânicos mantiveram-se em contato propiciando a solubilidade dessas substâncias.

Diante do exposto, o tratamento desse resíduo é uma questão emergente, haja vista o alto volume diário produzido, além dos motivos citados anteriormente. Com a utilização do processo de flotação como opção de tratamento, torna-se possível a reinjeção nos poços do efluente tratado, já que o grande problema dessa prática usando-se o mesmo *in natura* é a grande quantidade de partículas oleosas e partículas sólidas em suspensão. No caso da eletroflotação além da remoção do material particulado e em suspensão, tem-se a possibilidade de oxidação/mineralização de compostos orgânicos solúveis, reduzindo a carga orgânica e a toxicidade desse efluente.

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

O tratamento de efluentes da indústria de petróleo é uma prática extremamente necessária, principalmente se o destino final for o descarte no meio ambiente, tendo em vista o alto volume gerado, bem como sua composição complexa, chegando mesmo a conter, em alguns casos, material radioativo (Vegueria *et al.*, 2002).

Durante a vida econômica de um campo em produção, o volume de água pode ser maior que dez vezes o volume de hidrocarbonetos produzido. Apesar de o descarte de grandes volumes de água produzida já existir há muito tempo, apenas recentemente foram intensificados os estudos para avaliação dos riscos que poderiam estar sendo gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor (Gabardo *et al.*, 1996). Uma opção para disposição da água produzida seria sua reinjeção. Porém quando esse processo é feito sem tratamento, vários problemas são detectados, havendo uma redução com relação à injetividade devido principalmente aos sólidos suspensos e aos resíduos de óleo presentes na água (Garcia, 1985). Pode ocorrer também incompatibilidade entre a água que está sendo injetada e a água do aquífero provocando a formação de sais que da mesma forma irá dificultar a injetividade (Skinner, 1981; Fonseca, 1999).

Vários tratamentos são utilizados, desde o tratamento biológico até tratamentos químicos a depender das substâncias contidas no efluente, se estão dispersas ou dissolvidas. Porém cada método com sua limitação.

Uma técnica que vem despertando interesse no tratamento de efluentes industriais, principalmente os oleosos, é a **flotação** (Crespilho e Resende, 2004; Gao *et al.*, 2005; Ge *et al.*, 2004). Essa técnica tem sido bastante empregada na indústria de petróleo, no sentido de reduzir o teor de óleos e graxas em suspensão na água produzida a níveis adequados (em torno de 4 mg L<sup>-1</sup>), quando o destino final dessa água é a reinjeção. Na flotação as partículas são flotadas através de microbolhas geradas no próprio sistema ou por processo externo ao sistema, facilitando assim, a redução da carga orgânica particulada (Gernjak *et al.*, 2004; Hosny, 1996; Mostefa e Tir, 2004). Quando as bolhas geradas são originadas a partir de um sistema eletroquímico, o processo passa a ser denominado **eletroflotação**. Quando no sistema eletroquímico são empregados materiais eletródicos catalíticos específicos, como os ADEs, pode ocorrer a degradação e/ou mineralização direta ou indireta dos compostos orgânicos solúveis reduzindo a carga orgânica e eliminando muitos compostos tóxicos.

### 3. METODOLOGIA

Foram efetuadas eletrólises usando-se a densidade de corrente de 20 mA cm<sup>-2</sup>, utilizando-se as vazões de 800 e 1200 mL h<sup>-1</sup> e com tempos de eletrólise de 180 e 150 min, respectivamente. Foram coletadas alíquotas de amostras em tempos pré- determinados, para fins de análise de DQO e TOG. Durante a eletrólise foram monitorados o pH da solução, bem como da temperatura do sistema.

#### 3.1 Materiais e reagentes

Utilizou-se como cela eletroquímica, um reator eletroquímico, construído a partir de um tubo de acrílico com 7cm de diâmetro interno e comprimento de 50cm.

Foram utilizadas como eletrodo de trabalho, placas de ADE (Âodos Dimensionalmente Estáveis) comerciais, adquiridos da De Nora, sendo uma placa central medindo 6x17 cm e mais duas com dimensões 5x17 cm.

Como contra eletrodo foram utilizadas duas placas de aço 316 (Níquel 14%, Molibdênio 3%, Cromo 18%, Ferro 62%, Manganês 2%, Carbono 0,08% e Silício 1%), com dimensões de 6x21 cm.

Os eletrodos foram dispostos paralelamente de forma alternados (cátodo/ânodo/cátodo), separados por uma distância de aproximadamente 1,0 cm.

Nesse estudo foi utilizado efluente sintético, preparado na proporção de 33 litros de água para 50 mL de petróleo bruto. A solução foi mantida em um reservatório com agitação mecânica durante 30 minutos.

#### 3.2 Análises

##### 3.2.1 DQO (Demanda Química de Oxigênio)

Para essa análise, partiu-se das alíquotas de 2,0 cm<sup>3</sup> de amostras coletadas durante as eletrólises e diluiu-se para 25 cm<sup>3</sup>. Após a diluição, separou-se 2,0 cm<sup>3</sup> da amostra diluída, acrescentaram-se 1,5 cm<sup>3</sup> de solução digestiva e mais 3,5 cm<sup>3</sup> de solução catalisadora. Em seguida, levaram-se as amostras para aquecimento a uma temperatura de 150 °C, durante duas horas, com agitações a cada 30 minutos. Ao final desse tempo, as amostras foram equalizadas com a temperatura ambiente, e daí, efetuou-se a leitura da DQO em colorímetro PCcompact<sup>®</sup> Aqua Litic, com resultados diretos em ppm.

##### 3.2.2. Análises de TOG (Teor de Óleos e Graxas)

Para efetuar-se a análise, coletou-se inicialmente uma alíquota de 50 cm<sup>3</sup> da amostra. À alíquota de 50 cm<sup>3</sup> da amostra, adicionou-se 10 cm<sup>3</sup> de *n*-hexano para extração do óleo. A seguir agitou-se a mistura e deixou-se em repouso, até que se formassem duas fases visualmente distintas. Uma fase é composta basicamente de água e a outra, a fase mais leve, de *n*-hexano e óleo. Após a separação das fases, retirou-se uma alíquota de 50 µL da fase

do N-hexano e óleo, e distribuiu-se sobre a lente do aparelho da maneira mais homogênea possível e efetuou-se a leitura do TOG. A mesma é expressa em  $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Eletrólises a corrente constante de  $20 \text{ mA cm}^{-2}$  foram realizadas em efluente sintético de água produzida nas vazões de 800 e  $1200 \text{ mL h}^{-1}$ . Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 1 e 2 e representados graficamente nas Figuras 1 e 2.

Tabela 1. Variação dos parâmetros em função do tempo para vazão  $800 \text{ mL h}^{-1}$ .

| Tempo (min) | pH entrada | pH saída | TOG entrada | TOG saída | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-------------|------------|----------|-------------|-----------|------------------------------------|
| 40          | 5,5        | 4,0      | 137,1458    | 10,30575  | 49,2                               |
| 60          | 5,5        | 4,0      | 217,2135    | 22,98975  | 32,6                               |
| 90          | 5,2        | 4,6      | 179,1615    | 11,89125  | 53,0                               |
| 120         | 6,0        | 4,6      | 141,1095    | 22,197    | 53,6                               |
| 150         | 6,0        | 4,6      | 179,1615    | 19,026    | 55,0                               |
| 180         | 5,0        | 4,8      | 173,6123    | 9,513     | 61,6                               |

Tabela 2. Variação dos parâmetros em função do tempo para vazão  $1200 \text{ mL h}^{-1}$

| Tempo (min) | pH entrada | pH saída | TOG entrada | TOG saída | Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) |
|-------------|------------|----------|-------------|-----------|------------------------------------|
| 0           | 5,8        | 6,2      | 360,437     | 202,944   | 29,5                               |
| 20          | 5,7        | 8,1      | 289,354     | 38,052    | 46,3                               |
| 40          | 5,5        | 8,3      | 235,183     | 30,9173   | 51,9                               |
| 60          | 5,7        | 8,1      | 239,411     | 22,9898   | 47,9                               |
| 90          | 5,6        | 8,3      | 319,214     | 25,368    | 50,0                               |
| 120         | 5,7        | 8,4      | 219,592     | 25,368    | 50,3                               |
| 150         | 5,8        | 8,4      | 245,224     | 20,6115   | 49,9                               |

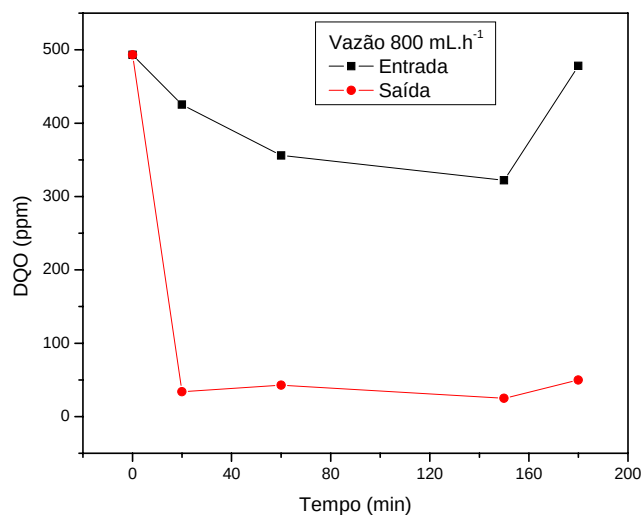


Figura 1. Redução da DQO em função do tempo de eletrólise

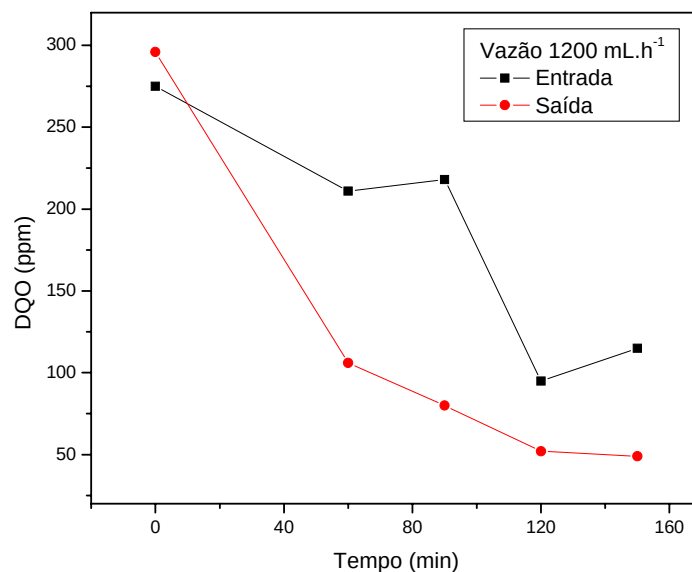


Figura 2. Redução da DQO em função do tempo de eletrólise.

Podemos observar através das Tabelas 1 e 2 comportamentos semelhantes. Houve um decréscimo significativo no valor do TOG, logo nos primeiros 20 minutos de eletrólise, provavelmente devido ao grande volume de bolhas gerado tanto no ânodo quanto no cátodo, entrando em contra fluxo no sentido ascendente, com amostra no sentido descendente, flotando as partículas em suspensão, principalmente as oleosas, na parte superior da solução. Para as duas vazões estudadas observou-se a mesma eficiência para a redução do TOG, para ambas as vazões obteve-se a redução de mais 90% do TOG após poucos minutos de eletrólise.

Na análise de DQO, ao contrário da análise de TOG, observou-se que a vazão influencia significativamente na eficiência do tratamento da água produzida. Em 800 mL h<sup>-1</sup> (Fig. 1) observou-se maior redução da DQO em função do tempo de eletrólise, possivelmente devido ao maior tempo de residência da solução.

A análise de TOG analisa apenas o teor de óleos e graxas que são solúveis em hexano, principalmente o material particulado. Já a análise de DQO indica a concentração de compostos orgânicos solúveis e insolúveis (particulados) e também de outros compostos passíveis a oxidação.

O material particulado foi rapidamente removido pela flotação, como pode se observar na redução do TOG. Já o material orgânico solúvel só foi eficientemente removido quando utilizou-se a vazão de 800 mL h<sup>-1</sup>, tendo sido obtido a redução de aproximadamente 90% da DQO inicial, provavelmente devido ao maior tempo de residência, ou seja, maior tempo de contato da solução com os eletrodos e conseqüentemente maior tempo de oxidação.

## 5.0. CONCLUSÃO

Podemos confirmar através do presente trabalho que o processo de tratamento de água produzida de petróleo através da eletroflotação pode ser utilizado com resultados bastante satisfatórios, principalmente se o destino final desse efluente for a reinjeção, pois através da flotação obteve-se a redução de mais de 90% do TOG da solução.

Observamos também que o processo pode ser otimizado através de um controle adequado de determinados parâmetros, como por exemplo, a vazão.

## 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CRESPILHO, F. N.;RESENDE, M. O. O. **Eletroflotação. Princípios e Aplicações**. São Paulo, RiMa Editora. 2004. 74p.

- FONSECA, R. M. R. A **Importância do Aproveitamento da Água Resultante da Produção de Petróleo**. Aracaju. 1999. 94p. Trabalho de Conclusão de Curso – Centro de Ciências Exatas. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Sergipe.
- GABARDO, I. T.; CARVALHO, F.; TRISTÃO, M. L. *et al.* **Caracterização de efluentes do segmento de exploração e produção da PETROBRÁS**. Rio de Janeiro. CT 169/96, CENPES/ DIQUIM, Dez / 1996.
- GAO, P.; CHEN, X.; SHEN, F.; CHEN, G.; Removal of chromium(IV) from wastewater by combined electrocoagulation-electroflotation without a filter. **Separation and Purification Technology**, v. 43; pp. 117-123, 2005.
- GARCIA, R. L. P. **Reinjeção de água produzida (Experiência Internacional)**. Rio de Janeiro: Petrobrás. Cenpes. DIPLOT/SETRAF, 1985
- GE, J.; QU, J.; LEI, P.; LIU, J. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 36; pp. 33-39, 2004.
- GERNJAK, W.; MALDONADO, M. I.; MALATO, S.; CÁCERES, J.; KRUTZLER, T.; GLASER, A.; BAUER, R. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton. **Solar Energy**, v. xxx; pp. xxx-xxx, 2004.
- HOSNY, A. Y. Separating oil from oil-water emulsions by electroflotation technique. **Separations Technology**, v. 6; pp. 9-17, 1996.
- MOSTEFA, N. M.; TIR, M. Coupling flocculation with electroflotation for waste oil/water emulsion treatment. Optimization of the operating conditions. **Desalination**, v. 161, nº; pp. 115-121, 2004.
- SKINNER, D. R. **Introduction to petroleum production**. Houston, Texas: Gulf, v. 3, 1981-1982.
- VEGUERIA, S. F. J. ; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62; pp. 29-38, 2002.

## **TREATMENT OF SYNTHETIC WASTEWATER OF OIL INDUSTRY USING THE ELECTROFLOTATION METHOD.**

The present work is directed to treatment of produced water, one of the main residues generated during the process of exploration and production in the petroliferous industry. Some methodologies are being studied aiming at the treatment of this wastewater. This work studies the possibility application of the electroflotation technology in the treatment of this effluent. For this, it was used synthetic effluent prepared in the ratio of 33 liters of water for 50 mL of rude oil in a reservoir with a mechanical agitator during 30 minutes, being all the developed stages the group of benches level. It was used as generating of bubbles, an electrochemical cell of only compartment, in form of vertical cylindrical reactor, operating in continuous system, with feeding in the superior part and treated exit of the effluent one in the inferior part. As material anodic ADE (Ânodo Dimensionalmente Estável) commercial, and as material cathodic was used steel 316. The evaluation of the material of the work electrode was effected through the cyclical voltametry in 0,5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M. To the end effected it analysis of the Chemical Demand of Oxigênio (DQO) and Text of Oils and Graxas (TOG), for a final evaluation of the efficiency of the process of the eletroflotação in the oily particle removal in suspension, as well as diverse solid particles. The results had shown that it was possible to get removals of superior TOG and DQO 90%

*Keywords: electroflotation; DSA, Petroleun wastewater*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.