

DESENVOLVIMENTO DE REATORES ELETROQUÍMICOS PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Almir Mirapalheta¹ (UFAL), Amaro Carlos dos Santos¹ (UFAL), Josealdo Tonholo¹ (UFAL), João Inácio Soletti² (UFAL), Carmem L.P.S. Zanta¹ (UFAL)

¹Instituto de Química e ²Centro de Tecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Tabuleiro dos Martins, Maceió-AL, 57072-970, almirmirapalheta@uol.com.br

Resumo- O presente trabalho descreve a construção de um reator eletroquímico vertical, utilizando-se como ânodos, placas de ADE comerciais de composição industrial ($Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O_2$), e como contra-eletrodos, aço inox 316. Como objeto de recuperação, utilizou-se, água produzida de petróleo, coletada na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas da PETROBRAS (Estação de Pilar), na saída do vaso de tratamento termo-químico. Foram realizados estudos da influência da densidade de corrente (25, 50 e 75 $mAcm^{-2}$). A corrente de 50 $mAcm^{-2}$ foi estabelecida como a mais eficiente, na qual foi investigado o fluxo ideal de solução, com variação de vazão de 200, 800 e 1200 mlh^{-1} . Verificou-se a tendência de decaimento nos valores da DQO quando do aumento da densidade de corrente. A variação na altura da coluna flutuante promoveu um efeito direto na eficiência do processo de eletroflotação, cuja vazão de 800 $ml h^{-1}$ revelou-se mais indicada no ponto de vista de aplicação industrial.

Palavras-chave: água produzida, DSA, eletrodegradação, eletroflotação

1. INTRODUÇÃO

O crescimento industrial é uma das conseqüências do aumento populacional, causando dessa forma a geração de uma maior quantidade de resíduos. Resíduos esses, que se tornam um grande inconveniente no momento de sua disposição no meio ambiente, principalmente porque o destino final da maioria desses dejetos são os corpos d'água. No caso particular da indústria de petróleo, esse fato se torna ainda mais marcante, pelo fato de seu principal resíduo, a água produzida, ser gerado em alta quantidade e por conter em sua composição grande gama de contaminantes, ficando assim para a indústria um grande desafio a ser resolvido.

Um processo bastante promissor na área de tratamento de efluentes 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 óxido-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.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A água produzida de petróleo geralmente 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 e por vezes alguma radioatividade (VEGUERIA *et al.*, 2002).

O petróleo gerado migra então para rochas permeáveis adjacentes, que trapeadas estruturalmente por rochas impermeáveis, resultam em acumulações nas rochas reservatório. Durante milhares de anos o petróleo se concentra, segregando-se da água, mas mantendo muitas vezes contato com os aquíferos (FONSECA, 1999).

A água motivo de nosso estudo pode ser a existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a que chamamos Água Conata, ou a sua mistura com a água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada Água de Injeção (ENDEAN e SHELTON, 1991).

Vários métodos são empregados para tratamento dessa água, sendo o método biológico o mais comumente empregado, por ser um dos mais baratos.

Além do tratamento biológico, tratamentos químicos também são utilizados para esses resíduos. O método escolhido depende das substâncias contidas no efluente, podendo ser dispersos ou dissolvidos (OLIVEIRA e OLIVEIRA, 2000).

Uma alternativa bastante promissora nos últimos anos no tratamento de várias matrizes ambientais são os Processos Oxidativos Avançados (POA's).

Na oxidação eletroquímica, o mecanismo é fortemente dependente do material do ânodo. Por exemplo, a oxidação anódica do fenol produz hidroquinona e benzoquinona em ânodos Ti/IrO₂ e principalmente, dióxido de carbono em Ti/SnO₂-Sb₂O₅ (COMNINELLIS e BATTISTI, 1996; FÓTI *et al.*, 1997).

Utilizou-se no presente trabalho o DSA como material anódico levando-se em conta suas propriedades tão discutidas na literatura. Segundo pesquisadores, os óxidos de metais nobres são melhores catalisadores que os metais puros (TRASATTI, 2000).

Tais propriedades incentivaram a sociedade científica a estudar a atividade eletrocatalítica dos ADE na oxidação de substâncias orgânicas visando a aplicação no tratamento de efluentes. Os resultados foram promissores e vários trabalhos comprovaram a eficiência destes eletrodos tanto na mineralização dos compostos orgânicos quanto na oxidação seletiva a substâncias menos tóxicas (COMNINELLIS e NERINI, 1995; FÓTI *et al.* 1999; ZANTA, *et al.* 2003; ALVES *et al.* 2004;

3. METODOLOGIA

Eletrólises foram realizadas para obtenção da razão ótima entre vazão e corrente, para o que se variou a densidade de corrente (25, 50 e 75 mAcm⁻²) usando-se no reator uma coluna flotante de 6 cm e vazão de 800 mlh⁻¹. Daí, considerando a densidade de corrente de 50mAcm⁻² como a mais eficiente, optou-se pelo uso coluna flotante de 10 cm de altura com a finalidade de aumentar a eficiência no processo de flotação das partículas em suspensão. Com essa nova coluna flotante, investigou-se a influência da vazão, que foi varrida em 200, 800 e 1200mlh⁻¹. Durante todas as eletrólises foram coletadas amostras a fim de se analisar a DQO (Demanda Química de Oxigênio) e TOG (Teor de Óleos e Graxas) com a finalidade de avaliação da eficiência do processo.

3.1 Materiais e Equipamentos

As amostras utilizadas de água produzida de petróleo, foram coletadas na área industrial do Ativo de Produção de Alagoas da PETROBRAS (Estação de Pilar), na saída do vaso de tratamento termo-químico. Todas as etapas foram desenvolvidas com a solução sem nenhuma diluição, e o reator trabalhou em sistema contínuo.

Usou-se no presente trabalho, um reator vertical, utilizando-se como ânodos, placas de ADE (Ânodos Dimensionalmente Estáveis) comerciais de composição industrial (Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O₂), e como contra-eletrodos, aço 316. Como cela eletroquímica, utilizou-se um reator construído a partir de um tubo de acrílico com 7,0 cm de diâmetro interno e 50,0 cm de comprimento, utilizando como ânodos, placas de ADE, sendo uma placa central com área geométrica de 6 x 17 cm e duas placas com áreas geométricas de 5 x 17 cm. Como cátodos foram utilizados duas placas de aço inoxidável 316 com dimensões 6 x 21 cm. Os eletrodos foram dispostos paralelamente de forma alternados (cátodo/ânodo/cátodo), separados por uma distância de aproximadamente 1,0 cm. Foram considerados os valores de 6 cm e 10 cm para a coluna flotante (distância entre o nível máximo da solução e os eletrodos). Para o contato elétrico soldou-se aos eletrodos placas de mesmo material, com a finalidade de evitar-se a formação de pilhas, sendo placas de titânio para os ânodos e placas de aço 316 para os cátodos. O sistema foi alimentado por uma fonte geradora de corrente modelo MCE 1399 de 30 V e 50 A e a injeção de solução com uma bomba dosadora peristáltica MILAN.

3.2 Análise da DQO

Para essa análise, partiu-se das alíquotas de 2,0 ml de amostras coletadas durante as eletrólises e diluiu-se para 25 ml. Após a diluição, separou-se 2,0 ml da amostra diluída, acrescentaram-se 1,5 ml de solução digestiva e mais 3,5 ml 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® Aqua Litic, com resultados diretos em ppm.

3.3 Análise de TOG

Para efetuar-se a análise, coletou-se inicialmente uma alíquota de 50 ml da amostra, à qual se adicionou 10 ml de n-hexano para extração do óleo. A seguir agitou-se a mistura e deixando 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 mg.dm⁻³.

4. RESULTADOS

Um reator de coluna flotante de 6 cm, mantendo-se vazão constante foi testado a diferentes densidades de corrente. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1. Variação da DQO em função da densidade de corrente, j (mAcm^{-2})

Tempo (minutos)	*DQO (%) $j = 25 \text{ mAcm}^{-2}$	*DQO (%) $j = 50 \text{ mAcm}^{-2}$	*DQO (%) $j = 75 \text{ mAcm}^{-2}$
0	100,00	100,00	100,00
15	87,74	95,67	91,70
60	82,45	91,57	92,53
90	90,14	74,25	66,80
120	87,50	82,46	60,37
150	80,28	75,62	77,38
180	77,40	75,62	56,22

*[% redução da DQO = $(\text{DQO}_{t=x}/\text{DQO}_{T=0}) \times 100$]

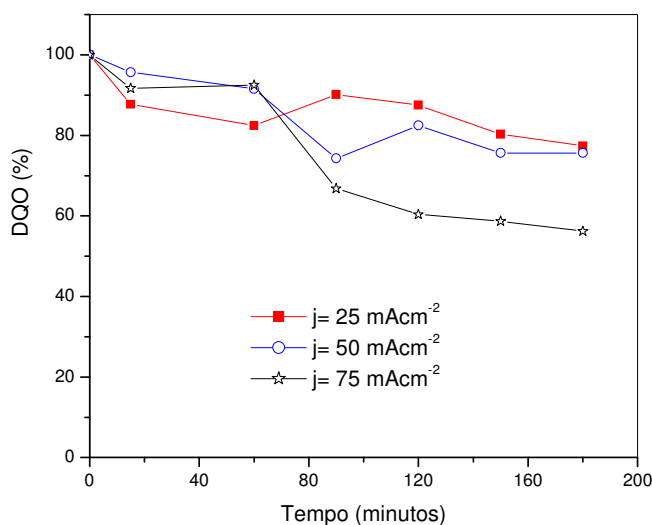


Figura 1. Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para diferentes densidades de corrente mantendo-se a vazão do reator a 800mlh^{-1}

Observa-se uma tendência de decaimento nos valores da DQO nas condições experimentais realizadas quando do aumento da densidade de corrente sendo que reduções mais significativas tendem a serem obtidas a densidades de correntes bem maiores do que 50 mAcm^{-2} considerando-se o mesmo período de operação. Foi observado também que quando atingido o tempo de residência, em torno de 90 minutos, os valores da DQO mantiveram-se em um patamar com valores próximos até o tempo final da eletrólise, confirmando a teoria do estado estacionário do reator em sistema contínuo, fato esse já comprovado em trabalhos anteriores (QUEIRÓZ-1996).

Considerando os resultados do estudo com densidades de corrente, buscou-se verificar o efeito da dimensão da coluna flotante sobre a eficiência de flotação do reator. Uma nova coluna flotante foi dimensionada para uma altura de 10 cm. Assim, tomou-se a densidade de corrente intermediária como adequada para novo teste operacional do reator, e nas mesmas condições de vazão, foi obtido o comportamento mostrado na Figura 2. Esse comportamento mostra um tempo de contato possivelmente mais efetivo entre partículas e bolhas, com provável efeitos sobre o valor final do TOG. Comparando-se o comportamento da curva relativa à densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} mostrada na Figura 1 com o comportamento da curva da Figura 2, notou-se que a mudança na altura da coluna de flotação proporcionou um ganho de eficiência no processo de redução da DQO.

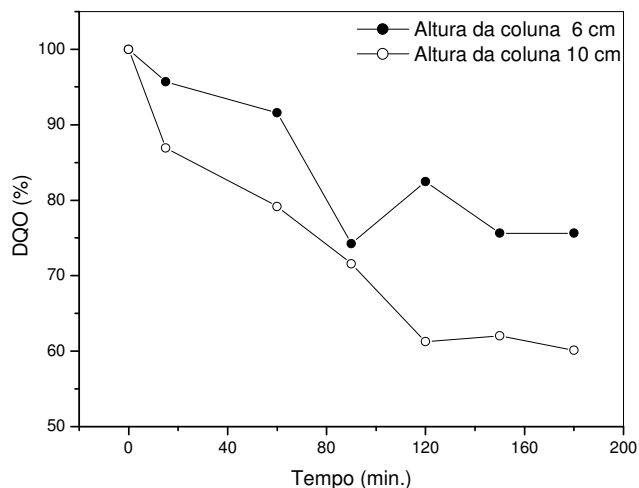


Figura 2. Redução da DQO em função do tempo utilizando-se o reator com diferentes colunas de flotação. $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. Vazão do reator, 800 ml h^{-1} .

Considerando o reator com coluna flotante de 10 cm, estudou-se o limite ótimo de vazão do reator para a densidade de corrente de 50 mA cm^{-2} . A Figura 3 mostra o comportamento da DQO relativo a diferentes vazões do reator. Nota-se que as vazões de 200 ml h^{-1} e 800 ml h^{-1} tendem para um mesmo limite em torno de 40 % de redução da DQO. Por outro lado, observou-se que o fator vazão não apresentou diferenças significativas nos resultados do TOG, Tabela 2. Este resultado indica que em 800 ml h^{-1} já se atingiu o equilíbrio entre o tempo de residência da solução e a velocidade do processo de oxidação/degradação.

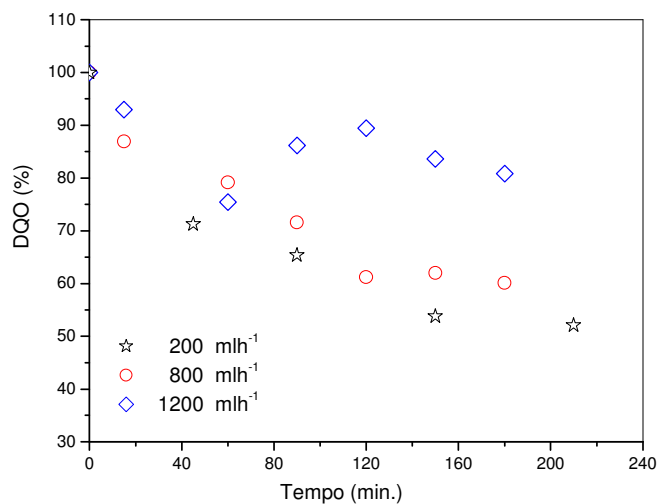


Figura 3. Redução da DQO em função do tempo de eletrólise para determinada vazão do reator.

Tabela 2. Dados de TOG em função da vazão do reator.

Vazão do reator ml h ⁻¹	TOG (início) mg.dm ⁻³	TOG(término) mg.dm ⁻³
200	10,3	1,40
800	10,3	1,60
1200	10,3	2,40

5-CONCLUSÃO

Os resultados obtidos permitem visualizar o decaimento nos valores da DQO quando do aumento da densidade de corrente. Observou-se, ainda, que a variação na altura da coluna flotante promove um efeito direto na eficiência do processo de eletroflotação. Nas condições do experimento, a vazão de 800 ml h⁻¹ revelou-se mais indicada no ponto de vista de aplicação industrial.

6-AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/CTPetro, CAPES, FINEP, FAPEAL e BRASKEM S.A

7- REFERÊNCIAS

- ALVES, P.D.P.; SPAGNO, L.M.; TREMILLIOSI, G.; ANDRADE, A.R. *J. Braz. Chem. Soc.*, **15** (2004) 626.
- COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution. *J. Chim Phys*, v. 93; pp. 673-679, 1996.
- COMNINELLIS, CH; NERINI, A., *J. Appl. Electrochem.*, 25, 23 1995.
- ENDEAN, H. J.; SHELTON, R. D. Problemas iniciados por el agua en los operaciones de produccion. Houston, Texas: Champion Technologies, 114p, 1991.
- 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.
- FÓTI, D. G.; COMNINELLIS, CH.; PERRET, A. and HAENNI, W.; *Electroc. and Solid State Letters*, **2**, 228, 1999.
- FÓTI, G.; GANDINI, D.; COMNINELLIS, C. **Current topics in Electrochemistry**, **5**, 71, 1997
- OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro. v. 43, nº 2, pp. 129-136. 2000.
- QUEIROZ, M. S. – Aplicação do Processo Eletrolítico ao tratamento de efluentes da Indústria do Petróleo, Relatório Interno DITER/SEBIO, Rio de Janeiro; PETROBRÁS/CENPES/DITER/SEBIO, 1996.
- TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. *Electrochimica Acta*, v. 45; pp. 2377-2385, 2000.
- 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"
- 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.

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL REACTOR FOR TREATMENT OF WASTEWATER OF OIL INDUSTRY

Almir Mirapalheta¹ (UFAL), Amaro Carlos dos Santos¹ (UFAL), Josealdo Tonholo¹ (UFAL), João Inácio Soletti² (UFAL), Carmem L.P.S. Zanta¹ (UFAL)

¹Instituto de Química e ²Centro de Tecnologia - Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, Tabuleiro dos Martins, Maceió-Al, 57072-970, almirmirapalheta@uol.com.br

Abstract: This paper presents the construction of an electrochemical reactor (vertical) by using of parallel plates of dimensionally stable anodes of commercial composition Ti/Ru_{0,33}Ti_{0,67}O₂. The counter electrodes were stainless steel 316 plates. The samples were produced water from industrial plant of Petrobras (Pilar Alagoas, Brazil), direct from thermo-chemical treatment pipe. The current density effect was investigated (25, 50 and 75 mAcm⁻²). The current density of 50mAcm⁻² resulted in the best results of current efficiency againsts remotion os organic continent. The search for an adequate flux (200, 800 e 1200mlh⁻¹) was also carried out. The results revealed yet that Chemical oxygen demand drop down with current grow up. The current of 800 ml h⁻¹ revealed to be the most useful for industrial applications.

Key-words: produced water, dimentionally stable anode, electrodegradations, electrofletation

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.