



Tratamento da água do petróleo por eletrocoagulação/eletrofloculação

¹Jaceguai Soares da SILVA, ²Abel Coelho da SILVA NETO

¹Graduado em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Alagoas – UNEAL, email: jaceguaisoares@hotmail.com; ²Prof. Me. do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFAL / Departamento de Formação Geral, email: coelho.abel@gmail.com.

Resumo

Neste trabalho foi estudada a aplicação da eletrofloculação no tratamento de água procedente da indústria de petróleo que gera um grande volume de efluente contendo uma extensa variedade de compostos tóxicos. Quando descartado sem prévio tratamento, devido à sua composição, esse efluente pode causar impactos danosos em ambiente marinho e/ou terrestre. Em geral, os efluentes são tratados por processos biológicos, físicos e físico-químicos. Processos biológicos, por não removerem compostos químicos que não podem ser biodegradados e devido à elevada salinidade, e processos físicos, por serem caracterizados como método de separação de fases, não tem mostrado tanta eficiência no tratamento desse efluente. O tratamento físico-químico eletrolítico (eletroflotação) apresenta vantagens em relação a outros métodos, pela necessidade de equipamentos simples e de fácil operação, exigindo menor espaço para sua implantação, por limitar o uso de substâncias químicas e principalmente pela possibilidade de reutilização da água em processos da própria indústria. Como a água produzida apresenta composição complexa e variada, além de elevada concentração de cloreto, neste trabalho, por maior facilidade, por disponibilidade de equipamentos e reagentes e para evitar a interferência do cloreto nas análises de DQO, método este disponível para o monitoramento do tratamento, utilizou-se amostras de efluente simulado da água do petróleo. Neste estudo utilizaram-se como eletrodos ânodos dimensionalmente estáveis, DSA[®] (dimensional anodes stable), de composição nominal Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e alumínio, cátodo e ânodo, respectivamente. A metodologia mostrou-se bastante eficiente no tratamento do efluente simulado. Em relação ao parâmetro cor, por exemplo, após as eletrólises, o efluente apresentou-se visivelmente límpido.

Palavras-Chave: Eletrofloculação. Petróleo. Água Produzida. Efluente Simulado. Eletrólise.

Abstract

This work studied the application of electroflocculation in the treatment of water coming from the petroleum industry which generates a large volume of effluent containing a wide variety of toxic compounds. When disposed of without prior treatment, the effluent may cause harmful impacts on the marine and/or land environment due to its toxic composition. In general, the effluent is treated by biological, physical and physicochemical processes. However, these processes have shown to be ineffective in the treatment of wastewater. First, because biological processes do not remove non-biodegradable chemical compounds and have high salinity. Secondly, because physical processes have been characterized as methods of phase separation. On the other hand, the physical-chemical electrolyte (electroflotation) treatment has advantages over other methods, once it requires simple equipment and easy operation, as well as less space for its implementation. Moreover, it limits the use of chemicals and enables water reuse in processes of the industry itself. As the water produced presents complex, varying, and high concentration of chloride, in this research, we use simulated effluent samples from petroleum water, for the facility, availability of equipment and reagents and to avoid the interference of chloride in the analysis of *DQO* - the method available for monitoring the treatment. In this study, we used as electrodes, anodes dimensionally stable - DSA[®] (dimensional stable anodes) of nominal composition Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂, and aluminum, cathode and anode, respectively. The methodology proved very effective in the treatment of simulated effluent. For example, as regarding color parameter, after the electrolysis, the effluent proved to be visibly clear.

Keywords: Electroflocculation. Petroleum. Produced water. Simulated effluent. Electrolysis.



Introdução

O reaproveitamento de efluentes vem sendo largamente utilizado nas diversas áreas do setor industrial. Na indústria do petróleo o reúso de água apresenta-se como um método bastante promissor em virtude do grande volume de efluente produzido nas diversas etapas do processo de produção do petróleo. Entretanto, a reutilização de efluentes contendo resíduos líquidos e sólidos, tem mostrado a necessidade de tratamentos a fim de prevenir, entre outros fatores, problemas operacionais.

A rápida degradação dos corpos hídricos, a escassez de água e a cobrança pelo uso e descarte de efluentes imposta pela legislação, por exemplo, representam alguns dos fatores que tem levado a preservação e reutilização da água, bem como o uso de águas de qualidade menor para fins não nobres.

A indústria petrolífera tem forte presença na sociedade de consumo do mundo, seja como fonte de energia, seja como fonte de matéria-prima para confecção de uma extensa variedade de produtos de grande utilidade a sociedade em geral. As atividades decorrentes da indústria do petróleo apresentam grandes possibilidades de causar uma série de impactos ao meio ambiente. A recuperação secundária de petróleo, ou seja, a injeção de um fluido, geralmente água, em um reservatório com o objetivo restrito de escoar o óleo para fora dos poros da rocha, tendo por meta um processo exclusivamente mecânico (SOUZA, 2008, p. 24), quando feita com adição de água acarreta num grande volume de resíduo líquido a ser descartado.

O resíduo líquido também conhecido como Água Produzida de Petróleo, efluente resultante do processo de exploração de óleo e gás, durante a extração, transporte e processamento (ou refino), na atividade petrolífera, apresenta composição complexa e variada e não deve ser desconsiderado ao se pensar na disposição que deve ser dada a esse tipo de efluente. Geralmente as opções de disposição ou reciclagem da Água Produzida envolvem: disposição no solo, disposição em rios, evaporação, irrigação, descarte no mar, descarte no subsolo, água de injeção e aplicações industriais (SILVA, 2000, p. 8).

Num campo em produção, a quantidade de água produzida junto com o óleo pode chegar a 99% da produção total (PAULINO, 2007, p. 11). Isso acontece por causa do movimento do contato água/óleo existente no reservatório no início da produção e também devido ao aumento da água de injeção para manter a pressão do reservatório juntamente com a chegada de água de injeção no poço produtor (FONSECA, 1999, p. 14; SILVA, 2000, p. 5).

Assim como o volume, a composição dessa água (basicamente componentes inorgânicos e orgânicos, gases dissolvidos e aditivos químicos) expressa um fator de grande preocupação em relação à geração de impactos ambientais. A poluição em mar, rios, lagos, a contaminação de aquíferos e do solo, danos a fauna e a flora representam os possíveis danos causados pela ação, combinada ou não, de efeitos tóxicos em decorrência da salinidade, de sólidos suspensos, de componentes orgânicos solúveis e insolúveis, de produtos químicos e de materiais radioativos presentes na água de produção (SILVA, 2000, p. 12).

Diante do exposto, constata-se a necessidade e o interesse da indústria petrolífera na aplicação de novas estratégias e tecnologias que busquem a minimização da produção desse efluente. Desta forma, o presente trabalho propõe o uso da tecnologia eletroquímica como uma alternativa no tratamento da Água Produzida. O levantamento bibliográfico realizado permitiu que se dividisse a abordagem em quatro tópicos básicos: reúso, petróleo, água produzida e tratamento da água produzida.



Reuso

A ocupação do homem no planeta ocorreu de forma desigual gerando aglomerações urbanas crescentes, muitas vezes em regiões de capacidade hídrica limitada. Associado a isso, diversos fatores como escassez de água, a contaminação das águas naturais, a alta demanda de água necessária para atender o setor industrial, a cobrança pelo uso e descarte de efluentes, instituída pela Lei 9433 de 08 de janeiro de 1997, os critérios cada vez mais rígidos de descarte de efluentes impostos pela legislação ambiental, bem como o crescente aumento do custo da água tratada tem incentivado, cada vez mais, a preservação e a reutilização da água.

Diante do exposto, o reaproveitamento da água, especificamente na indústria, inclusive as petrolíferas, surge como uma alternativa para a preservação e conservação dos corpos d'água. Segundo Oenning Junior & Pawlowsky (2007, p. 305), a Organização Mundial da Saúde (OMS) apresenta um dos conceitos mais antigos sobre reuso de água, o qual foi classificado como reuso direto, reuso indireto e reciclagem:

O reuso direto é o uso planejado e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades, como irrigação, uso industrial, recarga de aquíferos e água potável. O reuso indireto ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para o uso doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais, ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída. E a reciclagem é o reuso da água internamente as instalações industriais, tendo como objetivo a economia de água e controle da poluição.

Nesse sentido foi criada a primeira regulamentação que tratou do reuso da água no Brasil, a norma técnica NBR-13696, de setembro de 1997 (HESPANHOL, 2006, p. 6). Aproximadamente oito anos depois, em 2005, o Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH), publicou a Resolução nº 54 na qual estabelece as modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água.

Conforme citado por Silva (2005, p. 19), a implantação de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA) é o caminho naturalmente necessário para a adequação de todo o processo produtivo das empresas em harmonia com a preservação ambiental possibilitando as organizações, de qualquer tamanho ou ramo de atividade, controlarem os impactos ambientais oriundos de suas atividades, produtos e serviços de forma sistêmica, demonstrando seu comprometimento com a preservação ambiental. Para isso, elas devem considerar todos os aspectos ambientais da organização como uma base para o estabelecimento do SGA.

Petróleo

O petróleo tem forte presença na sociedade de consumo do mundo, pois é a principal fonte mundial de energia e, também, matéria-prima para fabricação de milhares de produtos industrializados. Plásticos, enchimento de colchões, tintas, combustíveis lubrificantes, solventes, pneus, borrachas, fósforos, chicletes, filmes fotográficos, fertilizantes, entre outros, são exemplos de produtos fabricados a partir do petróleo e seus derivados.

A palavra petróleo é de origem latina: *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). Este insumo corresponde às misturas naturais de hidrocarbonetos podendo ser encontradas no estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão as quais estejam submetidas, e pode, ainda, apresentar-se em uma única fase ou em mais de uma fase



em equilíbrio (ROSA *et al.*, 2006 *apud* SILVA, 2008, p. 22). Quando se encontra no estado líquido, é considerado uma substância oleosa, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho claro (THOMAS, 2004 *apud* FREITAS *et al.*, 2007, p. 2).

De acordo com Fonseca (1999, p. 12), sua origem está relacionada a restos de substâncias, animais e vegetais, em decomposição. Segundo a autora mencionada, grandes quantidades de detritos orgânicos foram se depositando e se acumulando, juntamente com os sedimentos, devido à ausência de oxigênio, pois o mesmo é altamente oxidante e destruiria a composição original do carbono e hidrogênio presente no petróleo, ao longo de milhões de anos, nos fundos dos mares e lagos e, como consequência, processos bacterianos e reações químicas, desde que submetidos a adequadas condições de temperaturas e de pressões, converteram esses detritos orgânicos em hidrocarbonetos.

O Brasil possui 64 milhões de km² de terrenos sedimentares distribuídos de forma bastante irregular, pois cerca de 85% das reservas estão localizadas na bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro e das 35 bacias sedimentares existentes 90% delas encontram-se ainda subexploradas (PAULINO, 2007, p. 6).

Em geral, as principais atividades decorrentes da indústria do petróleo envolvem as etapas de exploração, perfuração, produção, refino, transporte e distribuição e apresentam grandes possibilidades de causar uma série de impactos ao meio ambiente (FONSECA, 1999, p. 12).

Água produzida

A Água Produzida, efluente resultante do processo de exploração de óleo e gás, é o principal resíduo gerado, particularmente pelo volume envolvido, durante a extração, transporte e processamento (ou refino), na atividade petrolífera.

A Água Produzida pode ser a existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a qual chamamos Água Conata, ou a sua mistura com água subterrânea que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada Água de Injeção (SILVA, 2000, p. 4). Injeta-se água para aumentar o *Fator de Recuperação* de petróleo e isto é tanto importante, quanto mais pobres forem os mecanismos naturais (FONSECA, 1999, p. 13).

A composição da água de produção é muito complexa e varia de formação para formação e de poço para poço. Conforme Fonseca (1999, p. 14), seus componentes podem ser agrupados nas seguintes categorias principais: componentes inorgânicos (sais, metais e radionuclídeos); componentes orgânicos (óleo solúvel e óleo disperso); gases dissolvidos (oxigênio, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio); aditivos químicos (desemulsificantes, anti-incrustantes, sequestrantes de oxigênio, biocidas etc.).

Em virtude de sua composição (material em suspensão, microorganismos, 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. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido.

O volume de hidrocarbonetos, num campo de petróleo em produção, pode ser menor que dez vezes o volume de água produzido. Queiros *et al.* (2006, p. 224), afirma que poços em início de operação geram fluidos com cerca de 80%, ou mais, de óleo, enquanto que os



poços em campos maduros geram este percentual em água, restando somente 20%, ou menos, de óleo do total produzido.

A descarga da Água Produzida pode gerar impactos ambientais. Esses impactos apresentam variações de um lugar para outro, e dependem tanto da água descartada, como do meio ambiente que irá recebê-la. Os impactos normalmente são avaliados de acordo com a toxicidade dos constituintes e a quantidade de compostos orgânicos. Óleos e graxas, por exemplo, ao entrarem em contato com o sistema aquático, formam uma barreira impedindo a entrada de oxigênio, atrapalham o ciclo biótico e levam a mortandade de várias espécies. A poluição em mar, rios, lagos, a contaminação de aquíferos e do solo, os danos à flora e à fauna representam os possíveis danos causados pela ação, combinada ou não, de efeitos tóxicos.

O gerenciamento da Água Produzida, portanto, assim como quaisquer materiais perigosos advindos da indústria do petróleo, deve ser feito de forma segura e inteligente, de modo, quando possível, a controlar seu volume.

Tratamento da água produzida

Os métodos de tratamento de efluentes industriais destinam-se a remoção das impurezas geradas na fabricação de produtos de interesse, e estão diretamente ligados ao tipo de efluente gerado, ao controle operacional da indústria e às características da água utilizada. No tratamento da Água Produzida esses métodos dependem de fatores tais como volume, composição, localização do campo e os limites impostos pela legislação ambiental vigente. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência. No caso de instalações *offshore*, em mar, estas tecnologias também devem ser compactas, devido às restrições de espaço e peso (OLIVEIRA & OLIVEIRA, 2000, p. 132).

De maneira geral, os processos utilizados no tratamento de efluentes englobam: processos físicos, processos biológicos e processos físico-químicos.

A remoção de sólidos flutuantes (ou não), geralmente de dimensões relativamente grandes de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras geralmente são promovidas por *processos físicos*. Tais processos se associam aos tratamentos primários e preliminares e se caracterizam como métodos de separação de fases, pois promovem somente uma transferência de fase do contaminante, não sendo, portanto, um método sustentável a médio/longo prazo. Grades, peneiras, caixas de areia, tanques próprios para a remoção de óleos e graxas, flutuadores, decantadores e filtros são alguns dos equipamentos utilizados para este fim.

Os *processos biológicos* dividem-se em aeróbicos e anaeróbicos. Entretanto, por conta do processo anaeróbico ser muito lento, somente o processo aeróbico é considerado economicamente viável para o tratamento de águas produzidas em unidades *offshore*. Esses processos consistem na biodegradabilidade da matéria orgânica presente na água produzida através do uso de microrganismos (bactérias, protozoários, fungos, algas, etc.). Apresentam uma tendência a reproduzir os mecanismos naturais (a matéria orgânica biodegradável presente no resíduo líquido é convertida em produtos mineralizados ou inertes, por mecanismos puramente naturais, caracterizando o fenômeno da autodepuração) que ocorrem em um corpo d'água após lançamento dos despejos. A reprodução desse efeito, nas estações de tratamento biológico, é buscada de forma controlada e em taxas mais elevadas, mas não tem mostrado tanta eficiência quando se trata de compostos químicos que não podem ser biodegradados. Além disso, possuem uma estreita faixa de condições ótimas nas quais os poluentes são utilizados pelos microorganismos como fonte de matéria-orgânica, dentre estas se destacam o pH, a temperatura, a concentração de nutrientes e o tempo de residência.



Dessa forma, os *processos físico-químicos* apresentam-se como a alternativa mais promissora para a degradação das espécies químicas poluentes. Esses processos se subdividem em:

- *Processos físico-químicos tradicionais*: nos quais a coagulação e a floculação se promovem pela adição de produtos químicos coagulantes e floculantes;
- *Processos físico-químicos eletrolíticos*: em que a flotação, a coagulação e a floculação são promovidas a partir da eletrólise.

Na visão de Silva Neto (2006, p. 14):

As diferenças existentes entre os processos de coagulação e floculação nem sempre são muito claras. Em termos de características do processo, a coagulação pode ser considerada como a etapa inicial de desestabilização da dispersão, sendo o coagulante geralmente adicionado à água antes ou durante uma forte agitação. Por sua vez, a floculação ocorre em um ambiente menos turbulento e, normalmente, o floculante é adicionado posteriormente ao coagulante. Em alguns casos, o floculante pode ser utilizado isoladamente como auxiliador na filtração ou condicionador da lama.

Há também casos onde a mesma espécie química atua na primeira etapa como coagulante e em seguida como floculante.

Todavia, um procedimento que tem se mostrado bastante eficiente no tratamento de efluentes envolvendo reatores eletroquímicos na descontaminação de efluentes contendo óleos é a eletroflotação (EF), também denominada eletrocoagulação (EC) e/ou eletrofloculação. Crespilho, Santana & Rezende (2004, p. 392), apresentam resultados de experiências que qualificam a aplicabilidade da eletroflotação sobre efluentes da indústria de processamento de coco, do ponto de vista econômico e ambiental.

Pesquisas de Silva, Tonholo & Zanta (2005, p. 5), descrevem experiências com efluentes da Água Produzida de petróleo, alcançando expressivos resultados quanto à redução do teor de carbono após doze horas de eletrólises.

Brasileiro *et al.* (2005, p. 5), relataram experimentos onde foi realizada a eletro-oxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo, obtendo resultados satisfatórios na redução dos parâmetros fenol, sulfetos e nitrogênio amoniacal.

Otenio *et al.* (2008, p. 512), disponibilizam resultados dos estudos da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas, comprovando a efetividade do processo na eliminação de bactérias heterotróficas e de coliformes totais e fecais da água bruta do Rio das Cinzas.

Os vários trabalhos que vem sendo realizados e publicados nessa área mostram que a técnica da EF está renascendo. A EF já era conhecida desde o final do século XIX. Embora pouco explorada, foi considerada uma técnica promissora. Mesmo representando uma opção tecnologicamente concreta, não está descrita nos livros didáticos comumente usados pela comunidade acadêmica. Segundo Vilar *et al.* (2002 *apud* Silva, 2005, p. 41), provavelmente, a pouca utilização dos processos eletroquímicos é a falta de ensino de eletroquímica nas escolas técnicas e universidades. Entretanto, atualmente vários fenômenos de coagulação via eletroquímica já são bem conhecidos e podem ser aplicados a modelos hidrodinâmicos.



O tratamento eletrolítico consiste em um sistema constituído por células eletrolíticas (Figura 1) com passagem de corrente contínua ou alternada por meio de eletrodos na solução de tratamento, denominada solução eletrolítica. É importante salientar que na EF gera-se o agente coagulante e, por conseguinte, formam-se os flocos do material particulado, enquanto realiza-se, ao mesmo tempo, a flotação do resíduo gerado. Basicamente, esses fenômenos acontecem em quatro etapas: geração eletroquímica do agente coagulante; adsorção, neutralização e varredura; eletrofloculação; e flotação das impurezas.

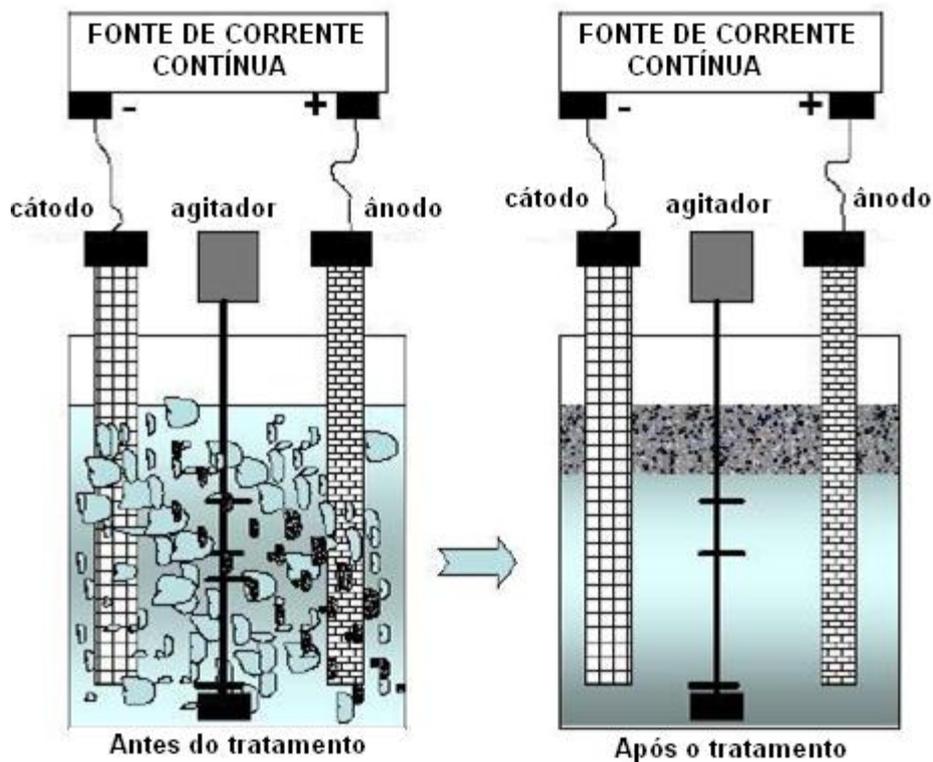


Figura 1 – Esquema de uma célula eletrolítica. Fonte: SILVA, 2005.

Para a realização da eletroflotação, parâmetros como a diferença de potencial (ddp), a distância entre os eletrodos, a corrente e a carga aplicadas, a temperatura e o efeito do pH no meio devem ser considerados.

Reações de oxidação e redução acontecem no ânodo e no cátodo, respectivamente, em circunstância da aplicação de uma ddp em eletrodos imersos numa solução eletrolítica. Quanto maior a distância entre os eletrodos, maior deverá ser a ddp aplicada, pois maior será a resistência oferecida pela solução. Nessas reações o consumo de elétrons está associado à quantidade total de substâncias reagentes. Na eletrocoagulação, esse fato relaciona-se com o desgaste do eletrodo (corrosão). Dessa forma, a corrente utilizada na EF vai determinar a quantidade de metal (Al, por exemplo) que será oxidada no ânodo, procurando evitar correntes muito elevadas, evitando, portanto, sua dissipação como energia térmica pela solução. Utilizando a Lei de Faraday, pode-se prever que a massa equivalente obtida via eletroquímica para o alumínio é de $335,6 \text{ mg A}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e para o ferro, $1041 \text{ mg A}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

A temperatura é um parâmetro importante do ponto vista energético, pois pode aumentar a condutividade da solução com conseqüente diminuição do consumo de energia



elétrica. Contudo, temperaturas muito elevadas podem provocar uma desestabilização dos complexos coloidais. É importante salientar a capacidade de neutralização do pH de efluente, na eletroflotação, com o uso de eletrodos de alumínio, caso este esteja acima ou abaixo de 7. Isso se deve a fatores como a evolução de hidrogênio no cátodo, hidrólise do alumínio, formação de oxigênio no ânodo, liberação de CO₂ (pelo desprendimento de hidrogênio no cátodo) e formação de outros hidróxidos insolúveis.

Silva (2005, p. 59) considera o processo eletrolítico como uma tecnologia limpa em função dos seguintes parâmetros:

- A filosofia e/ou tendência de diminuir a adição de produtos químicos no tratamento;
- Contribui como alternativa aos sistemas físico-químicos tradicionais ao complementar sua capacidade e a eficiência de tratamento;
- Emprega reações de oxi-redução que aumentam o potencial de tratamento de compostos recalcitrantes;
- Podem operar com jornadas intermitentes em regime contínuo ou em bateladas;
- Ocupa pequena área útil, principalmente se for comparado com sistemas de tratamento biológico.

Metodologia

Com o intuito de conhecer, na prática, a eficiência da tecnologia eletrolítica no tratamento de efluentes líquidos, utilizou-se um equipamento em escala de bancada, com capacidade para a demonstração e ilustração das teóricas reações de eletrólises desenvolvidas nesses compartimentos, também denominados de células eletrolíticas. Para isso desenvolveu-se um reator, com material de PVC e acrílico com capacidade para um litro (Figura 2), contendo um *eletrodo de trabalho*, o alumínio metálico, e um *eletrodo de referência*, o DSA[®]. A construção do reator foi feita objetivando-se a avaliação de parâmetros físico-químicos tais como: pH, temperatura, cor e formação de flocos. Esses estudos, geralmente se detêm na semi-reação (oxidação ou redução) que ocorre no eletrodo de trabalho a qual é governada pela lei de Faraday.

O efluente simulado foi preparado então com gasolina comum (aproximadamente 2 mL), óleo diesel (aproximadamente 2 mL), óleo lubrificante (*TOP MAX LUBRIFICANTES SF 40 PREMIUM*, aproximadamente 2 mL), detergente (*IPÊ*, aproximadamente 1 mL), sal NaCl (aproximadamente 0,585 g) ou Na₂SO₄ (aproximadamente 14,2 g), como eletrólito, água destilada (aproximadamente um litro), e foi acidificado com H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ (100 mL) ou alcalinizado com NaOH 1 mol L⁻¹ (100 mL). O uso de Na₂SO₄ e de NaCl é justificado pelo fato das eletrólises requererem uma alta condutividade dos efluentes, ao mesmo tempo em que há possibilidade de redução do consumo energético. No entanto, por causa da interferência do cloreto em análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi utilizado nitrato de prata (AgNO₃) com a finalidade de precipitá-lo evitando, portanto, variações nos resultados. Também foi usado ácido (H₂SO₄) e base (NaOH) para testar a eficiência do método em meios ácido e básico.

As eletrólises tiveram duração máxima de seis horas. Nesse período foram coletadas amostras em tempo pré-determinado (no início da eletrólise e a cada hora), de 2 mL, em triplicata e acrescidos 2 mL de solução digestiva contendo dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e 3,5 mL de solução catalisadora com sulfato de prata dissolvido em ácido sulfúrico (AgSO₄ / H₂SO₄) e aquecidas a 150°C por duas horas. Seguido de decantação.

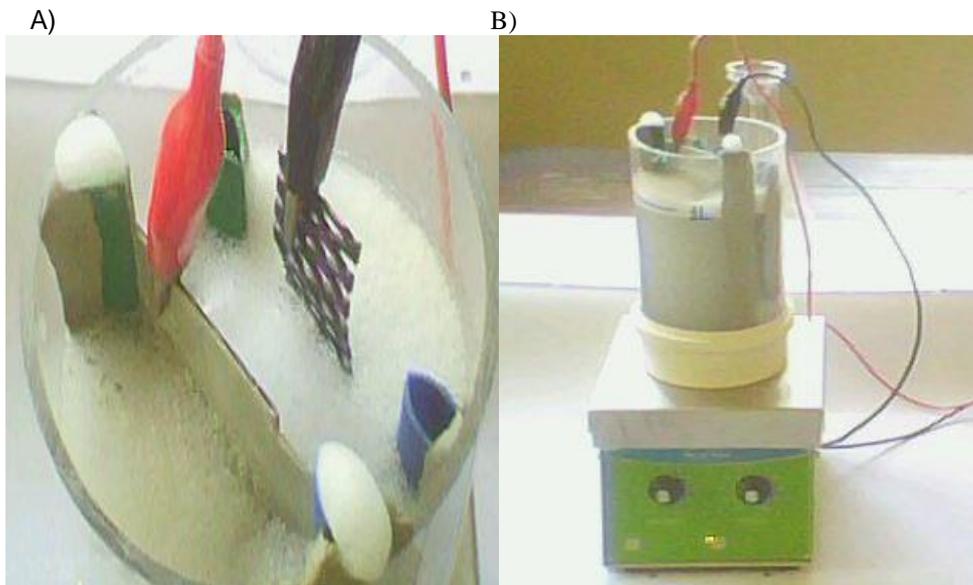


Figura 2 – Vista superior (A) e lateral (B) do reator de PVC e acrílico com tratamento em batelada e agitação magnética. Fonte: Dados da pesquisa.

Resultados e discussão

A remoção das impurezas do efluente é principalmente removida através da flotação dos resíduos gerados. Nestes experimentos, a eletrofloculação apresentou-se, do ponto de vista macroscópico, ótimo desempenho na eliminação dos resíduos com uso do alumínio como agente coagulante. Mas também indicou a necessidade de mais uma etapa no tratamento: a filtração. A separação dos resíduos sólidos resultante da eletrofloculação foi feita através de filtração porque apresenta maior rapidez em relação à decantação. Na Figura 3 é mostrado o reator com material flotado após tratamento.

Neste estudo, por ser simples e rápido, foi utilizado a DQO como parâmetro de análise da degradação da matéria orgânica presente na água analisada. Para tanto, foi utilizado solução digestiva com dicromato de potássio e solução catalisadora com sulfato de prata. O dicromato, presente na solução digestiva, oxida a matéria orgânica convertendo-a em dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O). Usou-se dicromato devido a sua elevada tendência oxidante, estabilidade, baixo custo e por ser um método tradicional em química analítica.

As principais interferências e limitações desse tipo de análise são a presença de substâncias como o íon cloreto que, ao reagir com íon prata, forma cloreto de prata na forma de precipitado, reduzindo a atividade catalítica da prata. Todavia, pode-se considerar a presença de íons cloreto em efluentes uma grande vantagem, pois processos de geração de cloro podem ser favoráveis tanto para desinfecção da água quanto para a eliminação de odores indesejáveis. Isso acontece por conta da possibilidade de haver formação de Cl_2 no ânodo, que por sua vez poderá formar íons hipoclorito na presença de água. Tal aplicação, porém, exige maior controle do processo, considerando que espécies organocloradas poderiam ser formadas nessas condições.

Nas eletrólises com a utilização de NaCl e de Na_2SO_4 como eletrólito, apesar de ocasionar boa condutividade do meio, causou um aumento do potencial do sistema



eletrolítico. Nesse caso, é provável ter ocorrido à formação de *filme passivo* (camada de óxido que impede a fácil corrosão do eletrodo) comprometendo o processo de EF pela perda da eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo.



Figura 3 – Vista do reator com material flotado após tratamento. Fonte: Dados da pesquisa.

No presente estudo, a eficiência da utilização de eletrodos de alumínio para a geração da eletrocoagulação e da eletrofloculação foi testada, essencialmente, pelo método da DQO. Com esta avaliação foi possível verificar a ocorrência de diminuição da DQO para determinada faixa de pH, em torno de 6, conforme mencionado na literatura pesquisada, não sendo mais eficiente após certo intervalo de tempo. A maior redução obtida foi de aproximadamente 47% (Figura 4) três horas depois do início da eletrólise.

Em relação ao parâmetro cor, o efluente apresentou clarificação considerável, principalmente para o efluente com adição de NaOH. A adição de hidróxido de sódio, por si só, promove uma razoável clarificação do efluente. De acordo com Silva Neto (2006, p. 48), Bessa *et al.* (2001) realizaram estudos com água de produção da bacia de Campos – RJ utilizando a alcalinização (e conseqüente clarificação) como pré-tratamento da amostra no tratamento fotoquímico da água de produção, conseguindo uma redução de 40% da concentração de compostos orgânicos, determinado por cromatografia.

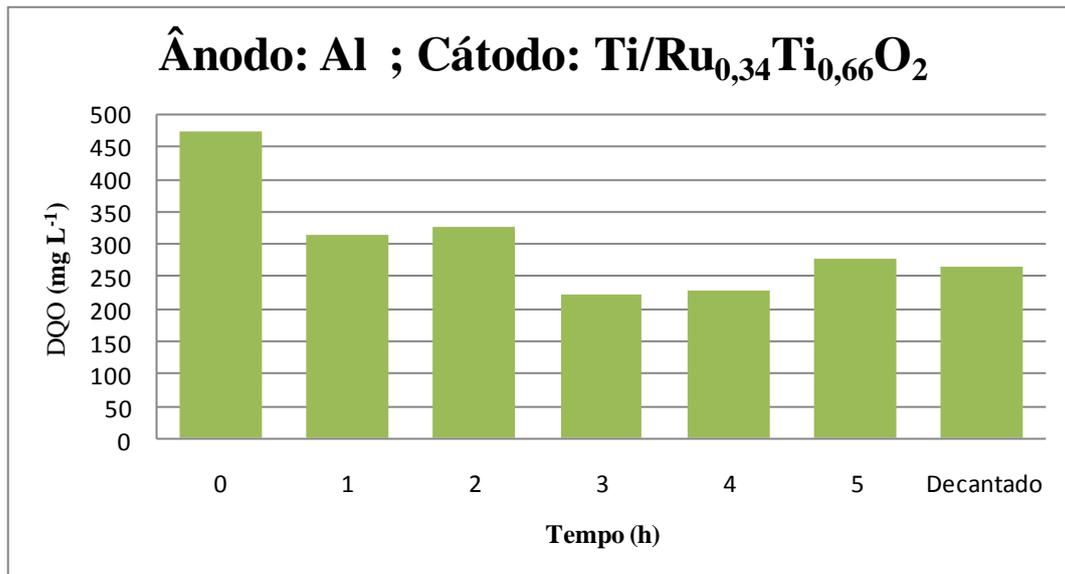


Figura 4 – Redução da DQO (mg L⁻¹) em função do tempo (h). Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 5 mostra o efluente no início do processo e após tratamento com reator eletrolítico durante um tempo de 5 horas. Também é possível observarmos a evolução da degradação nos tempos em que foi realizado o experimento, comprovando que é notória a eficiência do processo.

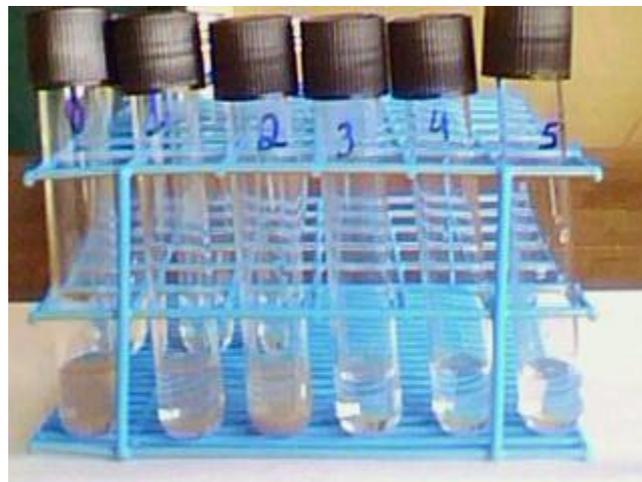


Figura 5 – Fotografia mostrando o aspecto da água antes e após o tratamento eletrolítico. Fonte: Dados da pesquisa.

Conclusão

Em geral, as águas produzidas são de difícil tratamento. Além da variedade e da elevada toxicidade dos contaminantes, os produtos químicos adicionados durante a produção do petróleo complicam o tratamento desse tipo de resíduo líquido. Apesar de processos físicos e biológicos serem bastante empregados no tratamento de efluentes, deparam-se com alguns inconvenientes. Os processos físicos são caracterizados pela separação de fases dos constituintes e apresentam pouca eficiência para a remoção de fenóis, nitrogenados, sulfetos e



metais pesados e os processos biológicos exigem um longo tempo de tratamento e uma área extensa para a implantação de estações de tratamento.

Nesse contexto, o tratamento eletrolítico apresenta vantagens em relação aos tratamentos mencionados. Entre estas, vale destacar que são necessários equipamentos simples e de fácil operação com monitoramento automatizado da corrente e do potencial, há controle na liberação do agente coagulante e os flocos formados são mais estáveis e podem ser removidos, de forma melhor, por filtração.

A eletrofloculação com uso de alumínio metálico como agente coagulante, do ponto de vista macroscópico, apresentou ótimo desempenho na formação dos flocos. Em relação ao parâmetro cor, após as eletrólises, o efluente apresentou-se visivelmente límpido comprovando a eficiência do método.

Referências

BRASIL, Congresso Nacional, **Lei 9433/97**.

BRASILEIRO, I. M. N. *et al.* Eletrooxidação do fenol presente em águas de produção de campos de petróleo. . In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: IBP, 2005. 6 p. Disponível em: <<http://www.portal.bpg.org.br/>>. Acesso em: 04/09/09.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**. v. 27. n. 3. p. 387-392, 2004.

CRESPILHO, Frank Nelson; REZENDE, Maria Olímpia Oliveira. **Eletroflotação: princípios e aplicações**. 1 ed. São Carlos: Rima Editora, 2004, 96p.

FONSECA, R. M. R. A importância do aproveitamento da água resultante da produção de petróleo. In: ENCONTRO DE QUÍMICA ANALÍTICA E AMBIENTAL, 2. 1999, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: PETROBRAS, 1999. p. 8-31.

FREITAS, A. G. B. de *et al.* Investigação das facilidades e métodos utilizados atualmente no processamento primário de petróleo em campos *onshore* e *offshore*. In: PDPETRO, 4. 2007, Campinas. **Resumos do 4º PDPetro**. Campinas: ABPG, 2007. 8 p, ref. 2.3.0322-1-2.

HESPANHOL, I. (coord.). **Manual de conservação e reúso de água na indústria**. 1 ed. Organização Sistema FIRJAM. Rio de Janeiro: DIM, 2006.

OENNING JÚNIOR, A.; PAWLOWSKY, U. Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-macânica. **Eng. sanit. ambient.** v. 12, n. 3. p. 305-316, jul/set. 2007.

OLIVEIRA, R. C. G. de; OLIVEIRA, M. C. K. de. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos das atividades de produção de petróleo no mar. **Bol. téc. PETROBRAS**. Rio de Janeiro, v. 43, nº. 2, p. 129-136, abr/jun. 2000.



OTENIO, M. H. *et al.* Avaliação em escala laboratorial da utilização do processo eletrolítico no tratamento de águas. **Química Nova**. v 31. n. 3. p. 508-513, 2008.

PAULINO, L. C. **Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo**. Natal, 2007, 123 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

QUEIROS, Y. G. C. *et al.* Materiais poliméricos para tratamento de água oleosa: utilização, saturação e regeneração. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.16. n. 3. p. 224-229, 2006.

SILVA NETO, A. C. **Desenvolvimento de eletroflotadores para tratamento da água de produção de petróleo**. Maceió, 2006, 61 p. Dissertação (Mestrado). Instituto de Química e Biotecnologia – Centro de Ciências Exatas e Naturais – Universidade Federal de Alagoas.

SILVA, C. R. R. **Água produzida na extração de petróleo**. Bahia, 2000, 27 p. Monografia (Especialização). Departamento de Hidráulica e Saneamento – Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria - Escola Politécnica. Disponível em: <<http://www.teclin.ufba.br>>. Acesso em: 29/05/2008.

SILVA, P. C. F. da. **Tratamento de resíduos líquidos industriais pelo processo eletrolítico: uma alternativa para o gerenciamento dos resíduos líquidos gerados nas indústrias mecânicas fabricantes de equipamentos para produção de petróleo**. Niterói, 2005, 95 p. Dissertação (Mestrado). Centro Tecnológico – Universidade Federal Fluminense. Disponível em: <<http://www.btdtd.ndc.uff.br>>. Acesso em: 03/09/2008.

SILVA, P. K. L. da. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. Natal, 2008, 104 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA, S. R. da; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. P. S. Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3. 2005, Salvador. **Anais...** Salvador: IBP, 2005. 6 p.

SOUZA, G. de. **Modelagem computacional de escoamentos com duas e três fases em reservatórios petrolíferos heterogêneos**. Nova Friburgo, 2008, 127 p. Dissertação (Mestrado). Instituto Politécnico – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.