

REMOÇÃO DO PETRÓLEO POR ELETROFLOTAÇÃO

F.N.Bravo de Nahui¹, M.R. do Nascimento²

1 – Departamento de Engenharia de Minas – Universidade Federal de Campina Grande. Av. Aprígio Veloso, 882 .
Bairro Universitário. CEP 58109-000 Campina Grande-PB
E-mail: flora@dmg.ufpb.br

2 – Aluno de pós-graduação -Departamento de Engenharia de Minas – Universidade Federal de Campina Grande. Av.
Aprígio Veloso, 882 . Bairro Universitário. CEP 58109-000 Campina Grande-PB
E-mail: celorodrigues@hotmail.com

RESUMO

A poluição por petróleo e seus derivados é um sério problema ambiental. A remoção de óleos emulsificados finamente dispersos provenientes de águas poluídas dos derivados de petróleo foi realizado em uma célula de eletroflotação de configuração retangular. Neste estudo foi utilizado como material eletrodico ânodo dimensionalmente estável (ADE[®]) de composição nominal Ti/Ru_{0,34}Ti_{0,66}O₂ e cátodo de metal expandido em aço inoxidável. Foi investigado o efeito dos fatores mais importantes no desempenho de uma célula em batelada. Os parâmetros examinados foram: a corrente elétrica, concentração do óleo e tempo de flotação. A eficiência de separação de óleo atingiu 77% em condições ótimas de operação para a corrente usada de 1,2 A na célula de eletroflotação.

PALAVRAS-CHAVE: eletroflotação; separação de óleo; emulsão óleo-água.

1. INTRODUÇÃO

O derrame voluntário ou involuntário de diferentes tipos de óleo é um assunto de preocupação ambiental. Os derivados do petróleo (ou qualquer outro hidrocarboneto em geral) podem alterar significativamente as propriedades da água e produzir mudanças na cor, na turbidez (com a absorção concomitante da luz necessária durante os ciclos fotobiológicos) no cheiro, no gosto e mudanças na viscosidade, condutividade etc. Por exemplo, em janeiro do ano 2000 a empresa Petrobrás causou um vazamento de quase dois milhões de toneladas de óleo na baía da Guanabara, matando peixes, aves e ameaçando todo o ecossistema da baía e das praias da zona azul do Rio de Janeiro. Seis meses depois, em julho, um novo vazamento ocorreu na REPAR (refinaria Presidente Getúlio Vargas), no Paraná causando um desastre três vezes maior que o do Rio de Janeiro. Outro grave acidente aconteceu em março do ano passado, com a plataforma P-36, causando um grande impacto ambiental. Recentemente, um navio da Transpetro, subsidiária da Petrobrás, derramou óleo na baía de Ilha Grande na região de Angra dos Reis, litoral sul do estado do Rio de Janeiro, e com isso mais um acidente no ambiente marinho.

Infelizmente muitas fontes de derramamento de óleos contaminantes originam-se das indústrias de petróleo, de refinarias, plataformas offshore, incluindo transporte, distribuição e armazenagem de petróleo que rendem vários milhões de toneladas de efluentes que terminam em reservatório de águas e no mar todos os anos, aproximadamente a metade desta quantidade contamina a água fresca. Foram achados efluentes industriais com até 40.000 mg/l de óleo. Além disso, nós usamos uma média de quase 4 litros (aproximadamente 1 galão) de hidrocarboneto por pessoa a cada dia no mundo, como citado na literatura (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

De acordo com as legislações ambientais estes valores não podem ultrapassar 5 mg/l para campos terrestres e 20 mg/l para campos marítimos. Segundo Thomas (2001) foram encontrados em sistemas marítimos teores de óleo bem superiores a 30 mg/l. Oblinger et al. (1984) desenvolveram um processo eletrolítico para tratar águas residuárias contendo óleo, usando ferro como eletrodos. A desvantagem deste processo foi a substituição freqüente dos eletrodos devido ao desgaste produzido pela corrosão.

Recentemente, deu-se muita atenção a eletroflotação no tratamento de efluentes devido ao reduzido tempo de tratamento, pequena área de instalação, os aparelhos de eletroflotação são pequenas e compactas, quando comparados aos processos convencionais segundo Pletcher (1982), além da possibilidade de ser associado a outros processos no pré ou pós-tratamento de efluentes, e não exigem em geral insumos químicos.

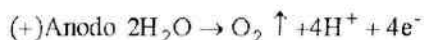
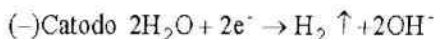
O presente trabalho apresenta o estudo do desempenho de uma célula de eletroflotação de configuração retangular, usando um eletrodo dimensionalmente estável como ânodo. O efeito de três parâmetros fundamentais foi examinado e os

resultados foram promissores.

2. ASPECTOS TEÓRICOS DA ELETROFLOTAÇÃO

O problema mais comum no tratamento de efluentes é a separação de suspensões sólidas e de emulsões ou partículas coloidais do petróleo ou outros compostos orgânicos na água. Tal separação é essencial para baixar a DBO (demanda bioquímica de oxigênio) do efluente até um nível aceitável antes que a água seja despejada. Tais efluentes originam-se das indústrias de petróleo, de tintas, da indústria de processamento de alimentos, da manufatura de papel, fibras (tecidos) e vidro. O método mais tradicional para a solução destes problemas é deixar o efluente num tanque parado até que ocorra sua separação em duas fases. Tais métodos podem sair caros quando existem grandes volumes de líquido que tem que ser armazenados por longos períodos de tempo. Por isso que é muito comum (1) adicionar agentes flocculantes à mistura geralmente íons inorgânicos altamente carregados como (Al^{3+} , Fe^{3+}) ou (2) usar flotação com ar dissolvido. Um agente flocculante, entretanto, representa um custo adicional e pode muitas vezes constituir um perigo ambiental de modo que sua adição requererá um procedimento de confiança dosando sua concentração que deve ser monitorada. No método (2) as pequenas bolhas de ar levantam-se através do efluente e flutam a matéria suspensa até a superfície por onde pode ser removida com ajuda de uma raspadeira ou pá no topo da célula. Este método requer uma fonte de ar comprimido e um aspergante (difusor) de ar bem desenhado para fornecer as bolhas em forma uniforme através do tanque. Na eletroquímica existem versões dos 2 tipos de métodos que são atrativos em algumas circunstâncias, essas versões são: a eletrocoagulação (1) e a eletroflotação(2).

A eletroflotação é um processo que permite gerar microbolhas de oxigênio e hidrogênio. Estas microbolhas de dimensões extremamente reduzidas ($< 0,01$ mm), por diferença de seu peso específico em comparação com o peso específico do líquido a tratar, têm tendência a subir em direção à superfície da célula, levando consigo toda a matéria em suspensão presente, como hidrocarbonetos, colóides, etc., provocando, já nesta fase, uma clarificação do líquido tratado.



O oxigênio gerado no anodo resulta ser muito reativo e eficaz, favorecendo pela sua qualidade de oxidante a quebra de eventuais moléculas orgânicas resistentes. Na maioria dos casos pode se obter o próprio fenômeno de oxidação.

Os gases são gerados eletroliticamente numa célula como mostrada na Figura 1. Usa-se um par de eletrodos de metal expandido ou de tela separados por uma distancia entre 0,2 – 2 cm colocados no fundo da célula ou tanque e que fique cobrindo a área inteira do tanque. A água contendo o líquido ou sólido orgânico suspenso é colocado lentamente (a convecção deve ser minimizada) no topo da célula e as bolhas de gás que se originam da água capturam a matéria orgânica e o eleva para a superfície. A espuma resultante que é uma forma mais concentrada da substancia orgânica é retirada para fora e a água pura sai pela base do tanque. O mecanismo da flotação com ar comprimido é puramente mecânico quando as bolhas de ar se elevam, eles capturam as partículas orgânicas e a conduz até a superfície. Na eletroflotação é possível que haja uma contribuição eletrostática ao mecanismo. Se as bolhas de gás deixam os eletrodos conduzindo pequenas cargas então elas podem neutralizar as cargas elétricas conhecidas por existir em forma de partículas coloidais causando então sua coalescência. Em quase todas as aplicações de eletroflotação, a reação da célula é a eletrólise simples da água que produz gases como O_2 e H_2 . O tamanho das bolhas é um parâmetro critico que determina a eficiência de separação e é função da densidade de corrente bem como das propriedades do efluente e da superfície dos eletrodos. A densidade de corrente que se emprega é baixo na faixa de 0,1 a 10mA/cm², a voltagem da célula sempre é alto tal como 5 e 10V, dependendo da distância entre eletrodos e da condutividade da solução. O consumo de energia total é tipicamente entre 0,2 – 0,4 kWh/m³ de efluente.

As células de eletroflotação variam em capacidade entre 1 e 50m³, o tamanho mais grande pode tratar até 150 m³/h de H_2 O . Em uma especificação típica, uma planta reduzirá 1000mg/dm³ de sólido e 600mg/dm³ de petróleo até 30 e 40 mg/dm³ respectivamente. Os componentes da célula serão selecionados devido principalmente a sua durabilidade e ao baixo custo. A maior desvantagem é que em células não divididas, a mistura de gases O_2 e H_2 finamente dispersos podem causar explosão com uma pequena ignição.

Na eletroflotação ou eletrocoagulação agente flocculante é introduzido como resultado de uma reação eletródica e tais processos permitem um controle cuidadoso de uma quantidade de reagente no efluente. Assim por exemplo, Al^{3+} ou Fe^{3+} podem ser introduzidos usando ânodos de Al ou de Fe.

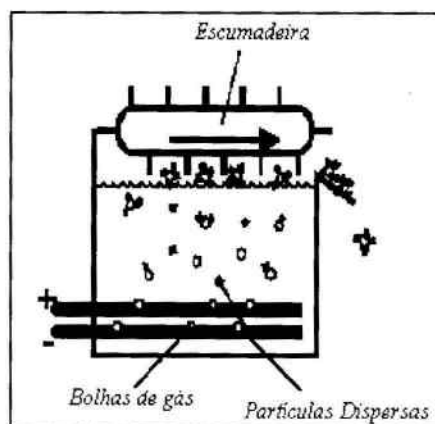


Figura 1 – Célula de eletroflotação

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Materiais

O sistema óleo/água foi simulada utilizando óleo diesel produzida pela Petrobrás, disperso em água deionizada. A tabela I reúne as propriedades físicas do óleo diesel marítimo fornecido pelo fabricante.

A estabilização de gotas das emulsões foi feita com um agente emulsificante Tween 60 (monoestearato de sorbitan polietoxilado), um agente tensoativo não-iônico, de massa molecular média de 1,312 de HLB balanço hidrófilo-lipófilo) de 14.9 e com CMC (concentração micelar crítica) de 8×10^{-5} M.

A acidez da solução foi ajustada com ácido clorídrico (HCl) para um pH=4. Cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como eletrólito suporte variando entre 4 e 32 mg/l simulando a quantidade de salinidade das águas marinhas. Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada. A célula de eletroflotação foi construída em acrílico, configuração retangular 8 cm x 9 cm e 31 cm de comprimento. Uma válvula para amostragem a 1 cm acima da base da célula, e outras várias localizadas a (7, 13 e 19 cm) da base da célula foram adaptadas ao longo da célula. Os materiais empregados na confecção dos eletrodos foram os seguintes: anodo dimensionalmente estável (ADE[®]) de composição nominal Ti/ Ru_{0,34} Ti_{0,66} O₂ e catodo de metal expandido em aço inoxidável, posicionados horizontalmente na parte inferior da célula. A distância entre eletrodos foi de 1,5 cm.

Tabela I- Especificação para óleo diesel marítimo

CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES	MÉTODO (ABNT)
APARÊNCIA			
Aspecto		Límpido e isento de impurezas	Visual
Cor ASTM, máx.		3,0	MB-351
COMPOSIÇÃO			
Enxofre, máx.	% mín.	1,00	MB-902
VOLATILIDADE			
Ponto de fulgor, mín.	°C	60	MB-48
Densidade a 20/4°C		0,8200 a 0,8800	NBR-7148
FLUIDEZ			
Viscosidade a 40°C	CSt	1,600 - 6,000	NBR-10441
CORROSÃO			
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C), máx.		2	MB-287
COMBUSTÃO			
Cinzas, máx.	% m/m	0,020	NBR-9842
CONTAMINANTES			
Água e sedimentos	% v/v	0,05	

3.2 Metodologia

A remoção do óleo é feita pelo arraste das bolhas de gás geradas na eletrólise. Na Figura 2 pode-se observar um esquema da montagem experimental de um processo contínuo. A concentração do óleo foi determinada usando espectrofotometria

de infravermelho. O espectrofotômetro mede a transmissão da luz e compara vários comprimentos de ondas de luz absorvido pela amostra. A temperatura da solução foi mantida a 26 °C usando um intercambiador de calor, a concentração do óleo variou de 500-2000 mg/l e o tempo de flotação foi de 60 minutos.

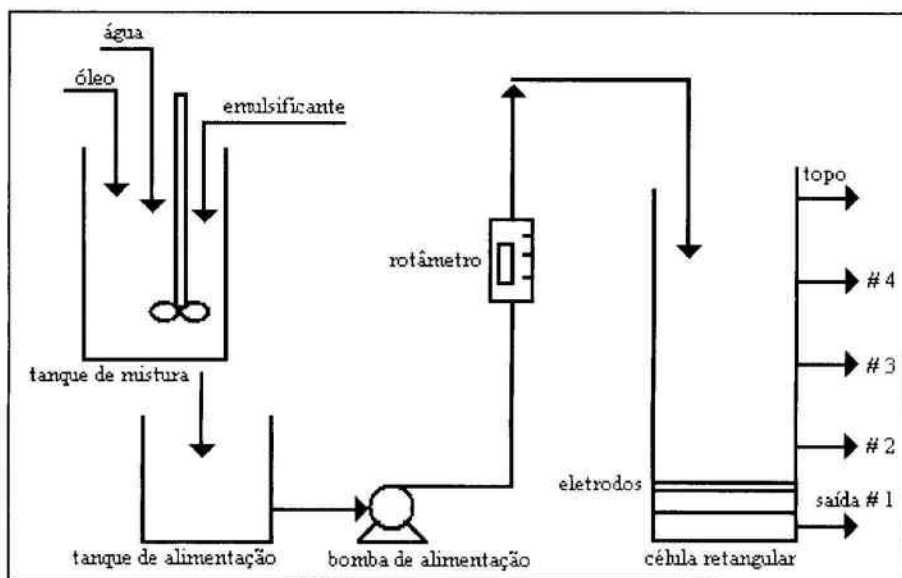


Figura 2- Representação esquemática do sistema hidráulico do processo de eletroflotação

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Efeito da corrente

A Figura 3 mostra que a porcentagem de remoção de óleo aumenta com o aumento da corrente até um valor máximo de 1,2 A (valor ótimo), onde o máximo de 77% foi obtido. Um posterior incremento na corrente até 3,6 A diminui a remoção de óleo até 70%. Inicialmente, aumentando a corrente, aumenta a geração dos gases hidrogênio e oxigênio formados na superfície dos eletrodos. Isto conduz a um aumento em número de bolhas dentro da célula. Conseqüentemente, a etapa de aderência entre as bolhas de gás e as gotículas de óleo aumenta e mais gotículas são conduzidas pelas bolhas gasosas. Contudo, um aumento adicional na corrente além do valor ótimo intensifica o número de bolhas geradas com a melhor possibilidade de coalescência em lugar de uma aderência com as gotículas. Os resultados da Figura 3 também indicam um acréscimo significativo na remoção do óleo devido à presença do NaCl. A remoção do óleo aumenta de 65,5% a 77% numa corrente igual a 1,2 A. A literatura mostra que a presença de NaCl diminui o tamanho das bolhas de gás, especialmente do hidrogênio (Brandon e Kelsall, 1985), visto que a flutuação das bolhas mais pequenas é bastante inferior em comparação às bolhas maiores, elas se elevam vagarosamente à superfície com mais probabilidade de colisão com as gotículas de óleo. Isto melhora o processo de remoção de óleo.

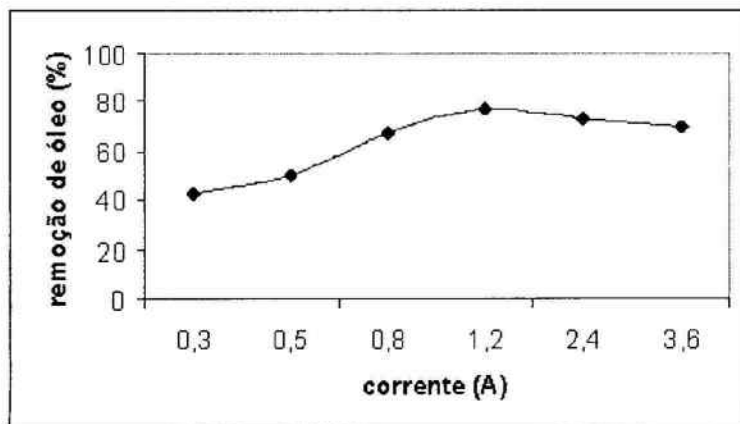


Figura. 3 –Efeito da corrente na remoção de óleo. Tempo de flotação 50 min, concentração de óleo 1048 mg/l, 3,2%NaCl

4.2 Efeito do tempo de flotação

A figura 4 mostra as variações das concentrações do óleo com o tempo a uma concentração de óleo igual a 1048 mg/l. Nota-se que para os tempos de flotação de 40 e 60 minutos as concentrações de óleo são 354 e 265 mg/l respectivamente. Os valores de remoção do óleo são 65,4 % e 77% para 40 min, 60 min, respectivamente.

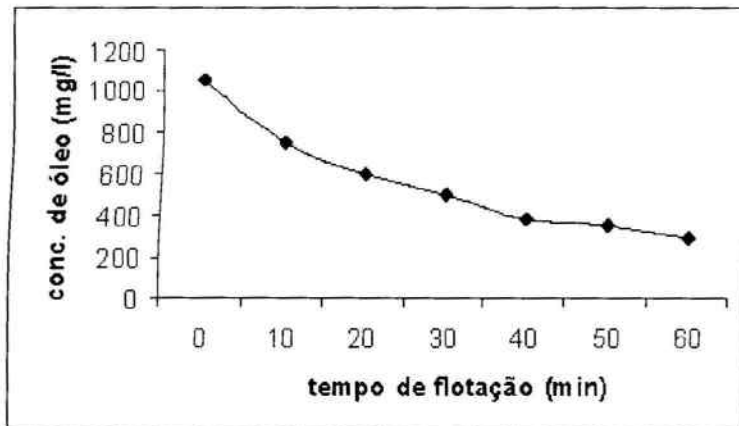


Figura 4 – Variação da concentração do óleo com o tempo de flotação

4.3 Efeito da concentração do óleo

Os resultados na Figura 5 mostram que o incremento nas concentrações de óleo (500-2000 mg/l) intensifica a remoção percentual do óleo. Por exemplo, as eficiências de separação em porcentagem do óleo após 40 min são quase 55, 65 e 70 para as concentrações iniciais de óleo de 500, 1000 e 2000 mg/l, respectivamente. O aumento na remoção de óleo deve ser devido a um acréscimo na probabilidade de aderências das bolhas de gás com as gotículas de óleo flutuantes na emulsão.

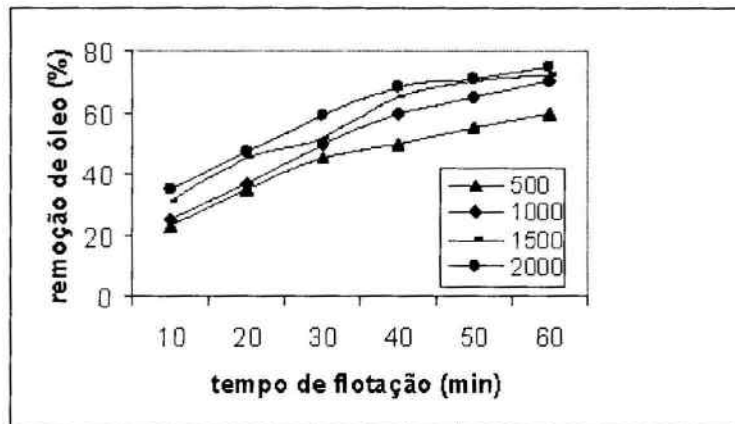


Figura. 5 – O efeito da concentração do óleo na sua remoção

5. CONCLUSÕES

A técnica de eletroflotação de óleos a partir de derivados de petróleo apresenta resultados importantes tais como:

- (1) A remoção de óleo aumenta com o aumento da corrente até um certo valor (1,2 A) equivalente a 100 A/m². Após esse valor a remoção diminui
- (2) O desempenho da célula aumenta com o aumento da concentração de óleo e o tempo de flotação.
- (3) A percentagem máxima de separação do óleo é de 77% que se obtém em condições otimizadas tais como: 1,2 A, 40 min, 3,5% em peso de NaCl e 16 mg/l de emulsificante.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Brandon, N.P. and Kelsall, G.H. *J Appl. Electrochem.* 15, p. 475, 1985

Fukui, Y.; Yuu, S. Development of Apparatus for electroflotation, *Chem.Eng.Sci.* 39,p. 939-945, 1984

Oblinger, F.G; Weintraub, RL; Gealer, RL e Blais E.J., Ford Motor Company Mi; "In Plant Operation of Eletrolitic Cell for Oily Wastewater treatment." *Environm. Progress*, Vol. 3, No 1, Fev, p. 1-5, 1984.

Pletcher, D. *Industrial Electrochemical*, Chapman & Hall, New York, p. 214, 1982.

Rajeshwar, K., Ibanez, J.G. *Environmental Electrochemistry Fundamentals and Applications in pollution Abatment*; San Diego, Academic Press, 1997.

Thomas, J.E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2001.