

Tratamento eletrolítico de efluentes de refinaria de petróleo (parte I)

RANULFO MONTE ALEGRE

Engenheiro de Alimentos, Professor Assistente da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp — Universidade de Campinas

SERGIO ALEJANDRO MARTINEZ DELGADILLO

Engenheiro Bioquímico, Instituto Mexicano do Petróleo

Grande parte da carga poluidora de efluentes líquidos contendo óleos e graxas emulsificados pode ser removida por eletrólise.

As remoções da demanda química de oxigênio (DQO) e óleos e graxas emulsificados obedecem cinética de primeira ordem, enquanto a cinética de remoção de sulfetos é de ordem variável, tipo Michaelis-Menten. A constante de velocidade de remoção de DQO torna-se maior quanto maior for a temperatura do efluente ou a intensidade de corrente elétrica empregada. No tratamento de efluentes que apresentam variações de vazão e concentração de carga poluidora, faz-se necessário ajustar a intensidade de corrente elétrica para atingir a máxima depuração possível por eletroflotação.

A remoção de óleos e graxas emulsificados em efluentes líquidos pode ser feita por eletroflotação (ou tratamento eletrolítico). Objeto de vários estudos e em vários países, tal processo foi aplicado em escala industrial, como é o caso da Swift Canadian Co. Ltd., em Lathbridge, Alberta, que instalou um tratamento eletrolítico para remover óleos e graxas do efluente de seu abatedouro de gado (Lorne e Smith de Sucre, 1980), e da Livonia Transmission Plant da Ford Motor Company, que aplicou o mesmo processo para tratar efluente contendo óleo emulsificado (Oblinger et al., 1984). Este processo consiste em fazer passar uma corrente elétrica contínua através de eletrodos imersos no efluente, que podem ser construídos de

ferro, alumínio, grafite e outros materiais condutores de corrente elétrica. No caso dos eletrodos serem construídos em ferro, ocorrerá um desgaste de ânodo que libera íons ferrosos no seio do líquido, e a consequente formação de hidróxido ferroso; no cátodo ocorrerá a produção de hidrogênio em forma de microbolhas (Weintraub et alii, 1983; Balmer e Foulds, 1986). O hidróxido ferroso tem a propriedade de flocular substâncias que se encontram em forma de solução coloidal e emulsificadas, uma vez que ele neutraliza as cargas destas substâncias, permitindo a formação dos flocos que são arrastados até a superfície do líquido pelas bolhas de hidrogênio, de onde são removidos em forma de espuma. A recuperação de óleos e graxas torna-se então mais prática, pois estas substâncias estarão concentradas na espuma, que normalmente é produzida em quantias pequenas em relação ao volume do efluente tratado.

Oblinger et al (1984) relataram resultados obtidos de uma planta de eletroflotação utilizada no tratamento dos efluentes da Livonia Transmission Plant da Ford Motor Company, que processava uma vazão de 5.700 l/h de efluente. A remoção de óleo do efluente era superior a 90%, sendo que a espuma produzida continha cerca de 65% de óleo.

Na Universidade Estadual de Campinas existe uma planta de eletroflotação em operação há cinco anos. O efluente tratado é o do Hospital das Clínicas que, devido às suas características, apresenta sérios problemas para os processos biológicos convencionais, pois o descarte de sobras dos mais variados medicamentos, germicidas e desinfetantes utilizados, causam sérios danos à flora dos tratamentos biológicos. No tratamento de esgoto sanitário, a remoção de DBO varia na faixa de 58 a 90%, a remoção de coliformes é da ordem de 99,99%, o que é altamente vantajoso por tratar de um efluente altamente contaminado (Wiendl, 1985a 1985b e 1986).

Para este trabalho foi utilizado efluente de refinaria de petróleo, com o objetivo de verificar a remoção de DQO, óleos e graxas emulsificados, sulfetos e fenol por eletrólise.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de águas residuárias de refinaria de petróleo foram tomadas na junção de todas as correntes da indústria, na entrada da planta de tratamento. As determinações de DQO, concentração de sulfeto e fenol foram feitas conforme procedimento descrito em **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater** (1985). Para a determinação da concentração de óleos e graxas emulsificados, uma amostra do efluente foi acidificada e misturada com parte igual de éter de petróleo em funil de separação. A fase éter foi filtrada em papel Whatman n.º 40 e, após a evaporação do éter, quantificou-se o extrato por gravimetria.

O reator utilizado foi construído com placas de vidro, tendo seção transversal quadrada de aresta de 20cm e 8 litros de capacidade. Os eletrodos foram construídos de chapa de ferro ou alumínio de 2mm de espessura, quadrados de 19cm de aresta e espaçados de 1cm. O par de eletrodos foi colocado no fundo do reator, sendo que o ânodo,

eletrodo superior, tinha furos equidistantes de 7mm de diâmetro (138 furos), de forma a permitir o movimento de ascensão das bolhas de gás. Quando o reator foi operado de forma contínua, a sua alimentação foi feita por uma bomba peristáltica e o reservatório de efluente a tratar foi mantido sob agitação constante, para garantir a homogeneidade do líquido.

A determinação da distribuição de tempo de residência foi feita conforme procedimento especificado por Levenspiel (1983). O reator foi operado com água, cuja condutividade elétrica foi ajustada com NaOH e H₂SO₄, de forma a obter uma corrente de 2,76 A, correspondente a 90 A/m². Em cada condição de estado estacionário preestabelecida, injetou-se no sistema uma alíquota de solução de glicose e na saída do reator foram tomadas amostras, a cada cinco minutos, que tiveram sua DQO determinada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A remoção de DQO de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise é função da temperatura, quando as demais variáveis são mantidas constantes. A figura 1 mostra este efeito, ou seja, quanto maior a temperatura, maior a velocidade de remoção de DQO. Contudo, a remoção total da DQO por eletrólise não é possível, chegando-se a um patamar ao redor de 100 ppm. Esta DQO remanescente é devida à presença de compostos de baixo peso molecular e que estão presentes na forma de solução verdadeira, razão pela qual não são removidos. Nas condições experimentais usadas, houve predominância dos fenômenos de eletrocoagulação dos compostos que se encontravam em estado de solução coloidal e a conseqüente eletroflotação; em outras palavras, os fenômenos de superfície (cargas de superfície das partículas suspensas e das bolhas de gás, forças de London, Van der Waals, tensão superficial etc.) tiveram predominância em relação aos fenômenos de transferência de massa, não ocorrendo portanto oxidação anódica dos compostos de baixo peso molecular. Smith de Sucre e Watkinson (1981), Ivanova et al (1976) publicaram dados da oxidação de fenóis por eletrólise, porém esta oxidação só se dá quando estes compostos têm contato íntimo com o ânodo, sendo necessário utilizar reatores com desenhos apropriados, como colunas empacotadas (Smith de Sucre e Watkinson, 1981). Observa-se, também pela figura 1, que a remoção de DQO independe do material utilizado na confecção dos eletrodos: ferro ou alumínio.

As curvas da figura 1 podem ser representadas com boa aproximação por um modelo de cinética de primeira ordem, conforme já verificado por Backhurst e Matis (1981), Fukui e Yun (1980) e Collins e Janelson (1977). Assim:

$$dC/dt = -k C \quad (1)$$

Integrando a equação 1, obtemos:

$$\ln(C/C_0) = -k t \quad (2)$$

onde: C = concentração de DQO (ppm)
C₀ = concentração inicial de DQO (ppm)
k = constante de velocidade de remoção de DQO (min.⁻¹)
t = tempo (min.)

A tabela 1 mostra os valores da constante de velocidade de remoção de DQO em função da temperatura, obtidos a partir da equação 2.

A variação da constante de velocidade de remoção de DQO com a temperatura segue a lei de Arrhenius, isto é:

$$k = k_0 \text{EXP}(-E_\alpha / RT)$$

onde: k = constante de velocidade de remoção de DQO (min.⁻¹)
k₀ = constante (min.⁻¹)
E_α = energia de ativação (cal/mol)
R = constante dos gases (1,98 cal/mol °K)
T = temperatura absoluta (°K)

Para o caso da equação 3, a energia de ativação obtida foi de 13.102 cal/mol e k₀ 6.065.10⁻¹ min.⁻¹. Esta equação, em conjunto com a equação 2, permite prever a DQO remanescente em função da temperatura e tempo de tratamento, para valores de DQO maiores que o valor do patamar da figura 1.

A presença de sulfetos em águas residuárias de refinaria de petróleo apresentam problemas sérios, não só pela demanda de oxigênio que exercem mas também pela geração de odor característico. Para verificar a eficiência do tratamento eletrolítico na remoção de sulfeto, foi necessário adicionar sulfeto de sódio na amostra de efluente usada nos ensaios, uma vez que esta tinha baixa concentração deste ânion. A figura 2 mostra a remoção de sulfeto em função do tempo de eletrólise e densidade de corrente. Para eletrodos de alumínio, a remoção de sulfeto é lenta mesmo com alta densidade de corrente; já com eletrodos de ferro, a remoção é bastante rápida. Isto deve-se ao fato de que ocorre a liberação de íons ferrosos do ânodo que reagem com sulfeto, formando sulfeto de ferro que é insolúvel. No início do tratamento, o líquido fica escuro (cor preta) e, à medida em que os microcristais de sulfeto de ferro são flotados, cu por se adsorverem às bolhas de gás ou aos flocos de substâncias coaguladas, a solução vai ficando mais clara e transparente. O modelo matemático que melhor se adapta aos pontos da figura 3, para eletrodos de ferro, é a equação de Michaelis-Menten, que descreve uma cinética de ordem variável, isto é:

$$-dC_s / dt = k_1 C_s / (1 + k_2 C_s) \quad (4)$$

onde: C_s = concentração de sulfeto (ppm)

k₁ = constante (min.⁻¹)

k₂ = constante (ppm)⁻¹

Para a curva média traçada a partir dos dados obtidos quando se utilizou 270 A/m², determinou-se o valor da tangente (dC_s / dt) em vários pontos, e estes foram linearizados, graficando-se 1/r_s contra 1/C_s, procedimento que permitiu calcular os valores de k₁ e k₂, 0,88 min.⁻¹ e 0,17 ppm⁻¹ respectivamente. Integrando a equação 4, obtemos a equação 5, que descreve a variação da concentração de sulfeto com o tempo de tratamento.

$$1/k_1 \ln(C_{s0}/C_s) + k_2/k_1 \cdot (C_{s0} - C_s) = t \quad (5)$$

onde: C_{s0} = concentração inicial de sulfeto (ppm).

A equação 5 pode ser usada para os três casos da figura 2, isto é, a remoção de sulfetos independe da densidade de corrente elétrica empregada nas condições deste experimento, porém, é natural supor que a velocidade de formação de sulfeto de ferro é função da velocidade de liberação de íons ferrosos pelo ânodo. Assim, há duas cinéticas que afetam o processo, a cinética de formação de sulfeto de ferro e a cinética de liberação de íons ferrosos pelo ânodo; mas nos níveis de densi-

dade de corrente utilizados, a cinética de formação de sulfeto de ferro controlou o processo. Certamente, para densidades de corrente elétrica baixas, quando a liberação de íons ferrosos for pouco intensa, a equação 4 não se aplicará.

A figura 3 mostra a redução da concentração de óleos e graxas emulsificados em função do tempo de tratamento, para uma densidade de corrente de 90 A/m² e temperatura ambiente (aproximadamente 25°C). Observa-se que em 15 minutos a concentração de óleos e graxas caiu de 98 a 2 ppm, o que representa uma remoção de 98%.

A remoção de óleos e graxas emulsificados também segue uma cinética de primeira ordem, conforme a equação 6, que após integração gera a equação 7.

$$dC_{\alpha} / dt = K_{\alpha} C_{\alpha} \quad (6)$$

$$\ln(C_{\alpha} / C_{\alpha 0}) = k_{\alpha} t \quad (7)$$

onde: C_{α} = concentração de óleos e graxas emulsificados (ppm)

$C_{\alpha 0}$ = concentração inicial de óleos e graxas emulsificados (ppm)

K_{α} = constante de velocidade de remoção de óleos e graxas (min⁻¹)

A determinação da constante de velocidade de remoção de óleos e graxas emulsificados pela equação 7 resultou o valor de 0,26min.⁻¹, (linha cheia da figura 3).

O efluente utilizado apresentava concentração baixa de fenol, sendo que a sua remoção não foi possível, provavelmente devido ao desenho e disposição dos eletrodos no reator, condições inapropriadas para promover a oxidação anódica do fenol.

A tabela 2 mostra a variação da constante de velocidade de remoção de DQO em função da densidade de corrente, determinadas a partir de curvas médias por pontos experimentais.

Graficando-se o logaritmo de cada valor obtido para constante de velocidade contra o respectivo logaritmo da densidade de corrente empregada, obteve-se uma reta, da qual foi possível encontrar o modelo matemático dado pela equação 8 abaixo.

$$k = 0,005. \delta^{0,61528} \quad (8)$$

onde: δ = densidade de corrente elétrica (A/m²)

Com as equações 2, 3 e 8, é possível prever a remoção de DQO em função da temperatura, densidade de corrente e tempo de tratamento, ou para uma dada temperatura, é possível determinar a densidade ou intensidade de corrente elétrica para obter a remoção de DQO desejada, em um intervalo de tempo previamente estipulado.

Com a equação 8 calculou-se a constante de velocidade de remoção de DQO em função da densidade de corrente. A figura 4 mostra os pontos experimentais e as curvas (linhas cheias) calculadas para três densidades de corrente. Observa-se que o modelo proposto (equação 2) representa com boa aproximação os resultados experimentais.

Dobby e Finch (1986) observaram que a remoção de material suspenso por flotação segue uma cinética de primeira ordem, e que os reatores de laboratório têm um comportamento próximo ao do reator tubular ideal, enquanto os industriais têm comportamento entre o reator tubular ideal e o de mistura perfeita (CSTR). Para pequenas vazões de ar em processos de flotação, condições semelhantes a eletroflotação, estes autores propõem a aplicação do modelo de dispersão para escoamento tubular descrito por Levenspil. Assim, tendo constatado

que a remoção de DQO segue uma cinética de primeira ordem, utilizou-se o modelo de Levenspil (1983) para reações de qualquer ordem, que é:

$$(D/uL).d^2C/dZ^2 - dC/dZ - k\tau C^n = 0 \quad (9)$$

onde: D = coeficiente axial de dispersão

L = comprimento do reator

u = velocidade média do fluido no reator

Z = distância adimensional (X/L)

τ = tempo de detenção

k = constante de velocidade de remoção de DQO

A solução da equação 9 para reações de primeira ordem foi apresentada por Wehner e Wilhelm (1956), que é:

$$C/C_0 = \frac{4 \cdot a \cdot \exp(uL/2D)}{(1+a)^2 \cdot \exp(auL/2D) - (1-a)^2 \cdot \exp(-auL/2D)} \quad (10)$$

onde: $a = (1 + 4 \cdot k \cdot \tau \cdot (D/u))^{1/2}$

Substituindo o valor da constante de velocidade de remoção de DQO dado pela equação 8 na equação 10, foi possível calcular o tempo de residência para densidade de corrente de 90 A/m², quando o reator foi operado de forma contínua com coeficiente de dispersão (D/uL) de 0,29. Observa-se pela figura 5 que a equação 10 representa de forma conservadora os dados experimentais, o que permite projetar reatores eletrolíticos, desde que conhecido o coeficiente de dispersão, com bastante segurança.

Quando as variáveis que influenciam o processo eletrolítico de tratamento de efluentes permanecem constantes, a remoção de DQO depende apenas do tempo de detenção e densidade de corrente elétrica, o que torna este processo extremamente versátil, pois ele dispensa a equalização de vazão de afluente e de concentração de carga orgânica da mesma. Se a vazão de afluente ou a concentração de DQO são alteradas num dado instante, é possível alterar a densidade de corrente, de forma a obter a máxima remoção de DQO. Quanto a temperatura, no inverno é necessário utilizar maior densidade de corrente, no caso de um reator de volume fixo, pois, quanto menor a temperatura, mais lenta é a remoção da carga poluidora.

Pelos modelos cinéticos de remoção de DQO, óleos e graxas emulsificados e sulfeto encontrados e os valores obtidos para as respectivas constantes, observa-se que a remoção de DQO é mais lenta que a remoção de óleos e graxas emulsificados e sulfetos, indicando que o tratamento pode ser monitorado pela determinação da DQO, porque, seguramente, quando for atingida a máxima redução de DQO, ter-se-á atingido também a máxima redução de óleos e graxas emulsificado e sulfeto.

O tratamento eletrolítico, em comparação com os tratamentos convencionais, ocupa áreas bastante reduzidas, necessitando de um circuito elétrico que transforme corrente alternada em contínua e ao mesmo tempo permita a sua variação. Os custos variáveis são compostos principalmente pelo consumo de energia elétrica e desgaste dos eletrodos. A sua aplicação necessita de algum estudo prévio, não só para determinar as constantes de velocidade de remoção de DQO, mas também para verificar a porcentagem da carga poluidora que é possível remover com eletrólise, porque, sendo um tratamento específico para remover sólidos suspensos e substâncias dissolvidas em estado coloidal, necessitará de um tratamento complementar para eliminar a DQO solúvel. Se esta for baixa, a aplicação de eletrólise pode ser inviável;

por outro lado, se for alta, a aplicação de eletrólise reduzirá o tamanho do reator para o tratamento complementar, podendo em alguns casos até eliminá-lo definitivamente. Caso seja necessário um tratamento complementar, a necessidade de equalização também poderá ser reduzida, uma vez que grande parte da carga poluidora é eliminada na eletrólise, sendo necessário equalizar apenas a DQO solúvel. Assim, há um limite econômico para aplicação de eletrólise em tratamento de efluentes.

Os materiais e substâncias são separados na espuma que se forma na superfície do líquido, sendo fácil sua remoção para posterior reaproveitamento, no caso de óleos e graxas ou secagem para disposição final. Parte da energia utilizada é devolvida na forma de hidrogênio, cuja recuperação necessita ser estudada.

CONCLUSÃO

A aplicação de eletrólise para remover óleos e graxas emulsificados de efluentes líquidos necessita um estudo prévio para determinar a constante de remoção desses compostos. O dimensionamento do reator e circuito elétrico devem ser feitos de forma a atender às alterações de vazão e carga poluidora.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — Balmer, L. M. and Fouds, A. W., 1986. Separating oil from oil-in-water emulsions by electroflocculation electroflotation. *Filtration & Separation*, 366 - 370.
- 2 — Backhurst, R. J. and Matis, R. A., 1981. Electrolytic flotation in effluent treatment. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 31, 431 - 434.
- 3 — Collins, G. L. and Jameson, G. J., 1977. Double-Layer effects in the flotation of fine particles. *Chemical Engineering Science*, 32, 239 - 246.
- 4 — Dobby, G. S. and Finch, J. A., 1986. Flotation column scale-up and modeling. *CIM Bulletin*, may 89 - 96.
- 5 — Fukui, Y. and Yuu, S., 1980. Collection of submicrom particles in electro-flotation. *Chemical Engineering Science*, 35: 1097 - 1105.

6 — Ivanova, L. G., Sodorenko, V. D., Udovenko, I. A. and Kuchmii, L., 1976. Purification of petroleum and fenol containing asters by an electrical treatment process *Zh. Prikl. Khim* (Leningrad), 49: 424 - 430.

7 — Levenspiel, O., 1983. *Engenharia das Reações Químicas*, Vol. 2, tradução de Bluchler, P. M.; Editora Edgard Blucher Ltda.

8 — Lorne, C. and Smith, L. C., 1980. Recovers fat & oil worth \$181,000/yr. *Food Processing*; 41, 64 - 66.

9 — Oblinger, F. G., Weintraub, M. H., Gealer, R. L. and Blais, E. J., 1984. In-Plant of electrolytic cell for oil wastewater treatment. *Environmental Progress*, 1-5.

10 — Smith de Sucre, V. and Whatkinson, A. P., 1981. Anodic oxidation of phenol of waste water treatment. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59: 52 - 59.

11 — Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater, 16 Ed. APHA. Washington, 1985.

12 — Weintraub, J. E., Gearlert, R. L., Golovoy, A. and Dzieciuch, M. A., 1983. Development of electrolytic treatment of oil wastewater. *Environmental Progress*, 32 - 37.

13 — Wehner, J. E. and Wilhelm, R. H., 1956. Boundary conditions of flow reator. *Chemical Engineering Science*, 6: 89 - 93.

14 — Wiendl, W. G., 1985a. Processos eletrolíticos para depuração de esgotos. Uma revisão secular. *Revista DAE*: 45: 50 - 54.

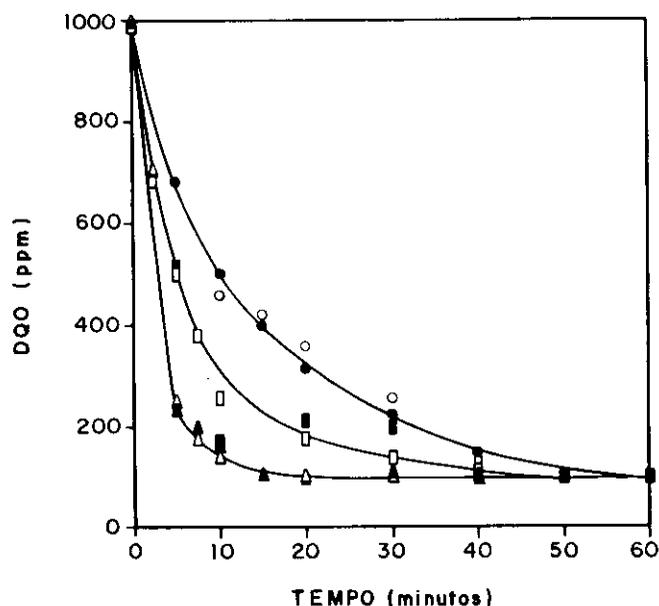
15 — Wiendl, W. G., 1985b. O processo eletrolítico. *Revista DAE*: 45: 247 - 340.

16 — Wiendl, W. G., 1986. Ainda o processo eletrolítico. Agora os resíduos industriais. *Revista DAE*: 46: 20 - 21.

CORRESPONDÊNCIA

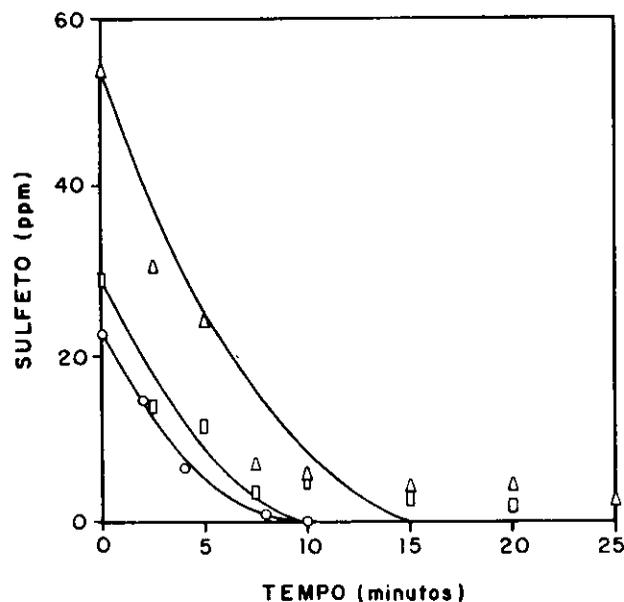
Depto. de Engenharia de Alimentos
Faculdade de Engenharia de Alimentos
UNICAMP
Caixa Postal 6121
13081-970 - Campinas - SP
Telefone: (0192) 39-8100

FIGURA 1



Efeito da temperatura e do material do eletrodo na remoção de DQO de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise. Densidade de corrente: 90 A/m. ○ - 20 C, □ - 30 C, △ - 40 C. Símbolo cheio - eletrodos de ferro, símbolo vazio - eletrodos de alumínio.

FIGURA 2



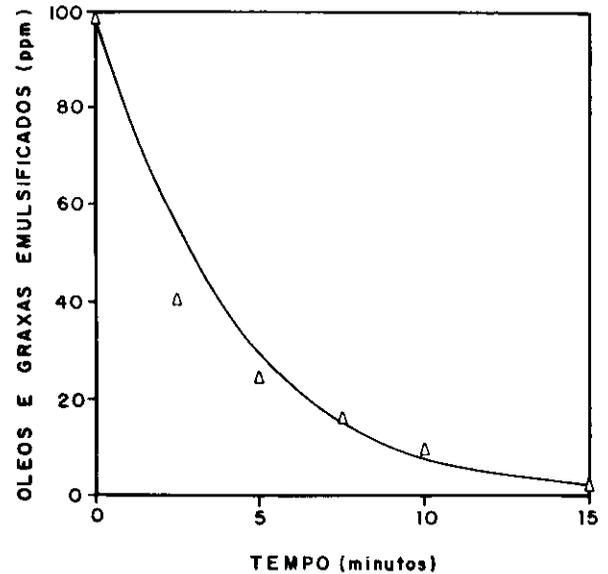
Remoção de sulfeto de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise, em função de tempo e densidade de corrente elétrica. △ - 180 A/m, □ - 90 A/m, ○ - 270 Am. Linhas cheias - equação 5.

TABELA 1

Constantes de velocidade de remoção de DQO de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise em função da temperatura; densidade de corrente elétrica de 90 A/m², eletrodos de ferro ou alumínio.

| Temperatura (°C) | Constante de Velocidade (min. ⁻¹) |
|------------------|---|
| 40 | 0,239 |
| 30 | 0,119 |
| 20 | 0,0565 |

FIGURA 3



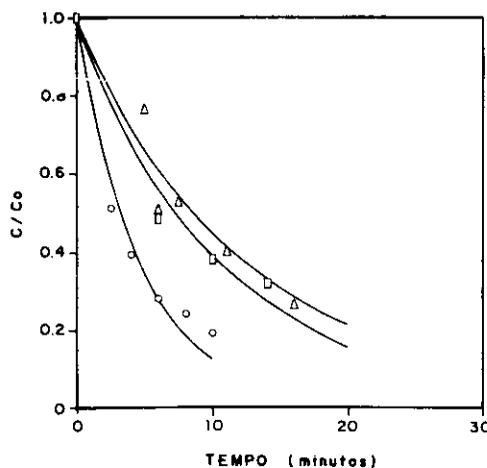
Remoção de óleos e graxas emulsificados de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise. Densidade de corrente elétrica: 90 A/m. Δ - dados experimentais, linha cheia - equação 7.

TABELA 2

Valores da constante de velocidade de remoção de DQO para diferentes densidades de corrente elétrica à temperatura ambiente - aproximadamente 25°C.

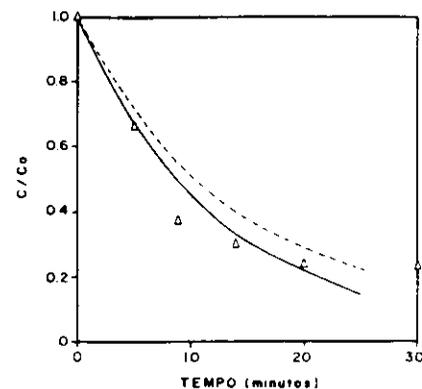
| Densidade de corrente (A/m ²) | Constante de Velocidade (min. ⁻¹) |
|---|---|
| 30 | 0,036 |
| 40 | 0,058 |
| 60 | 0,060 |
| 90 | 0,081 |
| 120 | 0,090 |
| 450 | 0,217 |

FIGURA 4



Remoção de DQO de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise. Δ - 90 A/m, □ - 120 A/m, ○ - 450 A/m. Ponto - dados experimentais, linha cheia - equações 1 e 8.

FIGURA 5



Remoção de DQO de efluente de refinaria de petróleo por eletrólise em reator contínuo de coeficiente de dispersão 0,29.

Densidade de corrente elétrica: 90 A/m. Δ - dados experimentais, linha cheia - reator tubular ideal (equação 1 e 8), linha tracejada - reator de mistura de coeficiente de dispersão 0,29 (equação 10).