

TRATAMENTO ELETROLÍTICO DE RESÍDUOS LÍQUIDOS GERADOS EM INDÚSTRIA MECÂNICA FABRICANTE DE EQUIPAMENTOS PARA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Paulo César França da Silva,

FMC Technologies do Brasil Ltda/LATEC(UFF), paulo.franca@fmcti.com

Fernando B. Mainier,

Universidade Federal Fluminense, mainier@nitnet.com.br

RESUMO

A indústria de equipamentos para produção de petróleo no Brasil passa por uma fase de adequar sua gestão empresarial e tecnológica em harmonia constante com a preservação do meio ambiente, ou seja, uma prioridade indiscutível nas suas metas. Dessa forma, busca incessantemente técnicas e tecnologias aliadas aos conhecimentos de materiais, projeto, facilidades de fabricação, montagem e técnicas anticorrosivas, necessárias e pertinentes, para que todos os equipamentos destinados à produção de petróleo possuam uma confiabilidade intrínseca que venha garantir, direta e indiretamente, a preservação ambiental. O processo de tratamento de efluentes por eletrofloculação é uma tecnologia alternativa que empregando reações de eletrólise possibilita aumentar a capacidade e eficiência do tratamento físico-químico tradicional. O princípio de funcionamento do processo eletrolítico consiste na aplicação de um potencial elétrico a uma solução aquosa, através de eletrodos metálicos (geralmente alumínio e/ou ferro), promovendo a dissolução (corrosão) deste metal com a geração de íons e gases (oxigênio e hidrogênio), que em pH apropriado formam reações de coagulação-floculação apropriadas para o tratamento de resíduos líquidos industriais e sanitários.

Palavras-chaves: Processo eletrolítico, resíduos industriais, eletrocoagulação, meio ambiente.

Tema: GS – Gestão social e ambiental

1 – INTRODUÇÃO

Em todo planeta inúmeros exemplos apontam situações que favorecem ao desequilíbrio ambiental, causando perdas irreparáveis à sociedade. Entretanto, o mercado do segmento de petróleo, por maior experiência vivida em passados recentes, está sintonizado com a questão ambiental, incentivando ações ecologicamente responsáveis e incrementando a fiscalização, para que as empresas instaladas no Brasil estejam em conformidade com as legislações nacionais e internacionais.

A indústria de equipamentos para produção de petróleo no Brasil passa por uma fase de adequar sua gestão empresarial e tecnológica em harmonia constante com a preservação do meio ambiente, ou seja, uma prioridade indiscutível nas suas metas. Dessa forma, busca incessantemente técnicas e tecnologias aliadas aos conhecimentos de materiais, projeto, facilidades de fabricação, montagem e técnicas anticorrosivas, necessárias e pertinentes, para que todos os equipamentos destinados à produção de petróleo possuam uma confiabilidade intrínseca que venha garantir, direta e indiretamente, a preservação ambiental.

A Gestão Ambiental possibilita que as empresas atuem com segurança; em conformidade com as leis ambientais; economizando recursos; de forma competitiva no mercado; com maior facilidade para obtenção de créditos e investimentos; protegendo e fortalecendo a imagem no contexto social-empresarial.

É admissível que o crescimento da exploração petrolífera, embora, controlado e regulamentado, direta ou indiretamente, promova riscos de acidentes ambientais que vão além das normas regulamentadoras, estudos e os relatórios de impactos ambientais. As atividades petrolíferas apresentam riscos com descargas de óleo e derivados para o ambiente, que requerem ações operacionais para redução da probabilidade de ocorrência de acidentes e mitigar os possíveis efeitos nos ecossistemas. Desta forma, os estudos ambientais elaborados pelo empreendedor a partir do Termo de Referência (TR), têm a função de fornecer informações para o órgão de licenciamento avaliar as atividades no âmbito das melhores normas e tecnologias da exploração de petróleo. Este novo cenário de desenvolvimento econômico coloca o processo de licenciamento ambiental das atividades petrolíferas *off-shore* como uma importante etapa no processo pós-abertura do mercado: instruções normativas que permitam o crescimento sócio-econômico e a qualidade ambiental conjugados com o desenvolvimento sustentável (Chaves & Mainier, 2004).

Os sistemas de gerenciamento e auditorias ambientais estão baseados nas normas NBR ISO 14000 e ISO 19000 (ABNT-NBR ISO 19001, 2002; ABNT-NBR ISO 14001, 1996; ABNT-NBR ISO 14004, 1996; ABNT-NBR ISO 14010, 1996; ABNT-NBR ISO 14011, 1996) em atendimento a legislação ambiental vigente.

Segundo Couto, Almeida e Mainier (2004), o desenvolvimento sustentável deve promover a conservação dos recursos naturais, ser tecnicamente apropriado, economicamente viável e socialmente aceitável, de tal forma, que permita satisfazer as necessidades de crescimento de um país, sendo, que, a avaliação de impacto ambiental, passa a ser entendida como um processo de análise que antecipa os futuros impactos ambientais, sejam positivos ou negativos, provenientes das ações humanas, permitindo selecionar as alternativas que, cumprindo com os objetivos propostos, maximize os benefícios e reduzam ou inibam os impactos ambientais não desejados.

No caso específico de empresa mecânica que fabrica e monta diversos equipamentos destinados à produção de petróleo, o cumprimento da legislação ambiental vigente no que diz respeito ao gerenciamento e a correta disposição final dos resíduos industriais gerados, é um dos pontos cruciais que deve ser avaliado crítica e continuamente. Dessa forma, o tema

tratamento de resíduos líquidos industriais ganha extrema relevância, dentro do sistema de gestão ambiental, sendo em muitos casos o item de maior dificuldade operacional e necessidade de controle.

Este trabalho visa mostrar que o processo eletrolítico de tratamento de resíduos líquidos tem por objetivo reunir informações atuais que evidenciem, qualitativa e quantitativamente, sua contribuição como tratamento alternativo, pois, do conhecimento geral que nenhum processo de tratamento estará adequado para a resolução de todos os casos e tipos de poluentes existentes. Cada processo de tratamento de efluentes líquidos tem sua especificidade em relação a vários fatores, tais como: maior facilidade operacional de tratamento; menor custo; maior eficiência; tipo, característica, quantidade de poluente; vazão e finalmente a disponibilidade de recursos humanos e de equipamentos.

2 – TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

O tema tratamento de resíduos líquidos industriais compõe o programa de gestão ambiental, sendo elemento chave para a prevenção da contaminação dos mananciais pela atividade industrial, fator visado prioritariamente pelos órgãos ambientais na proteção do meio ambiente.

Nesse contexto, a degradação da qualidade das águas se apresenta como um dos mais relevantes problemas que devem ser compreendidos e encarados com seriedade e prioridade. São reduzidas as quantidades de água doce disponível no planeta e por sua importância vital aos seres humanos é incrível constatar o grau de irresponsabilidade com que as fontes de água vêm sendo utilizadas, sem a adequada preservação e conservação.

A tecnologia de tratamento físico-químico pelo processo eletrolítico é uma alternativa promissora para o atendimento à legislação ambiental. Esta alternativa possibilita ampliar a capacidade de tratamento dos sistemas físico-químicos tradicionais, pois utiliza os mesmos fundamentos básicos de coagulação-floculação e adicionalmente disponibiliza elementos que potencializam o método pela geração de oxigênio e hidrogênio nas reações de eletrólise, formando um fluxo ascendente de micro-bolhas que interagem com todo efluente presente no interior do reator eletrolítico, sendo este, submetido intensamente às reações de oxidação e redução, facilitando a floculação e a flotação da carga poluidora existente, aumentando a eficiência do processo de tratamento (Silva, 2002).

A implantação do processo eletrolítico pode ser efetivada com pequena modificação numa estação de tratamento físico-químico tradicional; sem demandar área significativa; aproveitando os equipamentos existentes; podendo realizar tratamento contínuo ou em bateladas; sem a necessidade de investimentos elevados.

De uma forma geral, os processos disponíveis para utilização no tratamento de resíduos líquidos são: Processos Físicos, Processos Físico-Químicos e Processos Biológicos.

2.1 – Processos Físicos

Os processos físicos estão sempre associados aos tratamentos preliminares e primários, promovem a remoção de sólidos flutuantes (ou não) geralmente de dimensões relativamente grandes, de sólidos em suspensão, areias, óleos e gorduras. Para essa finalidade são utilizados principalmente grades, peneiras, caixas de areia, tanques próprios para a remoção de óleos e graxas, flotores, decantadores e filtros.

2.2 – Processos Físico-Químicos

Os processos físico-químicos podem ser subdivididos em dois tipos: os processos físico-químicos tradicionais que atuam pela ação de produtos químicos coagulantes; e processos físico-químicos eletrolíticos que utilizam a eletrólise para a geração do agente coagulante (Gani, 2002).

Os processos físico-químicos tradicionais consistem em transformar em flocos ou compostos insolúveis, as impurezas em estado coloidal, suspensões, metais pesados, corantes, óleos, compostos tóxicos e etc. As reações que provocam a precipitação química ocorrem por adição de produtos químicos coagulantes (normalmente, sulfato de alumínio ou cloreto férrico), e/ou pela variação no pH do resíduo líquido.

A tecnologia eletrolítica de tratamento de efluentes aplica o mesmo princípio físico-químico do processo tradicional, pela promoção de reações de coagulação-floculação, que transformam impurezas em flocos “sólidos”, formando genericamente duas fases distintas: efluente líquido tratado e resíduo sólido (lama de tratamento), separados normalmente por sedimentação, flotação e/ou filtração.

São as partículas em suspensão coloidal que conferem turbidez às águas. A estabilidade dessas partículas na forma dispersa se deve às forças eletrostáticas de repulsão entre os colóides de mesma carga, formando uma barreira de energia (potencial zeta). Os coagulantes químicos, como sais de alumínio e de ferro, reagem com a alcalinidade contida ou adicionada nos resíduos líquidos, formando hidróxidos que desestabilizam os colóides, as partículas em suspensão, etc., pela redução do seu potencial zeta a valores próximos a zero, denominados ponto isoelétrico.

Teoria semelhante ao tratamento físico-químico tradicional é aplicada ao processo eletrolítico. Nesse caso, os sais de alumínio e ferro estão representados pelos eletrodos (alumínio ou ferro), que atuam como fontes desses metais que irão formar hidróxidos insolúveis, promovendo a desestabilização dos colóides existentes no efluente líquido.

2.3 – Processos Biológicos

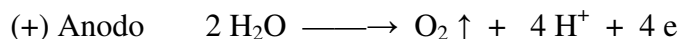
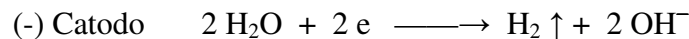
Os processos biológicos dividem-se em aeróbios, anaeróbios e facultativos. O tratamento biológico procura reproduzir os mecanismos naturais de depuração da matéria orgânica biodegradável. É um processo de tratamento contínuo, geralmente ocupa grandes áreas, sendo mais utilizado para tratamento de efluentes sanitários. Quando empregado no tratamento de resíduos industriais atua como um complemento ao tratamento físico-químico.

3 – TECNOLOGIA ELETROLÍTICA

A Eletrofloculação é um fenômeno que se compõe de duas reações eletroquímicas distintas, mas complementares, denominadas “eletroflotação” e “eletrocoagulação” (Oliveira Brett & Brett, 1996).

3.1 – Eletroflotação

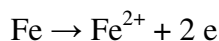
A eletroflotação é um processo eletroquímico que permite gerar micro-bolhas de oxigênio e de hidrogênio. Estas micro-bolhas de dimensões extremamente reduzidas (<0,01 mm), por diferença da sua massa específica em comparação com a massa específica do líquido a tratar, têm tendência a subir em direção 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. As reações eletroquímicas que se passam nos eletrodos são:



O oxigênio gerado em uma parte do eletrodo resulta ser muito reativo e eficaz, favorecendo pela sua qualidade de oxidante a quebra de eventuais moléculas orgânicas resistentes. Em alguns casos pode-se obter o próprio fenômeno de oxidação, enquanto o hidrogênio produzido no pólo do eletrodo oposto (positivo) é utilizado como redutor sobre moléculas orgânicas.

3.2 – Eletrocoagulação

A eletrocoagulação se caracteriza pela eletrólise realizada com anodos de sacrifício, como ocorre, por exemplo, com o alumínio e o ferro. A passagem de corrente elétrica através deles provoca a sua dissolução conforme as reações:



Uma vez que o valor do pH no reator eletrolítico é mantido em $6,5 < \text{pH} < 9$, formam-se imediatamente os hidróxidos correspondentes destes metais, pois os grupos hidroxilas (OH^-) reagem com os cátions livres, reagindo inclusive com os contaminantes ainda presentes no resíduo.



3.3 – Reator Eletrolítico

Um reator simples é composto por uma célula eletrolítica com um catodo e um anodo. Quando os eletrodos da célula são conectados a uma fonte de corrente elétrica polarizada externa, o anodo sofre corrosão em decorrência das reações de oxidação, enquanto o catodo é sujeito a reações de redução conforme mostra, a seguir, o esquema da figura 1.

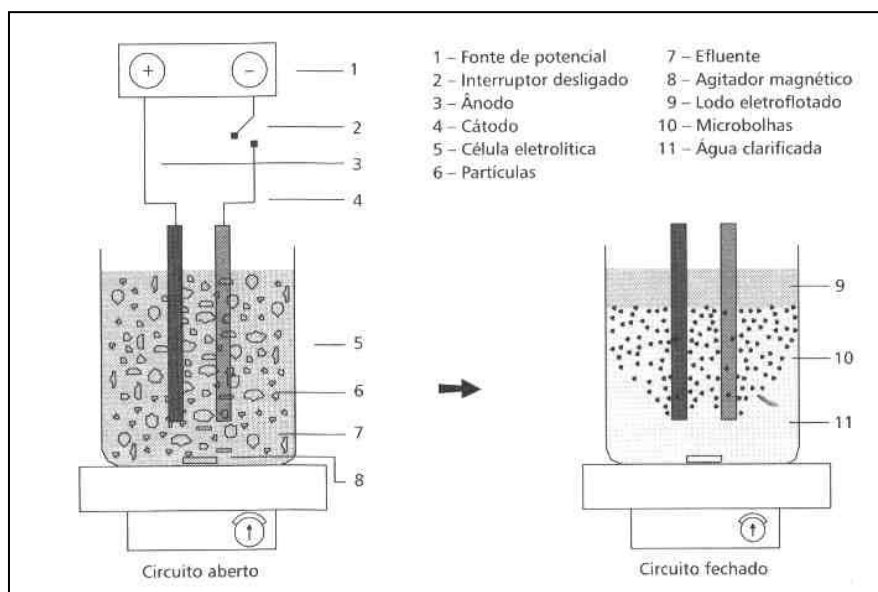


Figura 1 – Reator eletrolítico de bancada promovendo a separação por flotação

As figuras 2 a 3, a seguir, mostram, respectivamente, uma vista do reator de laboratório e os eletrodos usados na eletrocoagulação. Na eletroflotação as micro-bolhas são geradas a partir de reações eletroquímicas promovendo a remoção de contaminantes. Também se observa na proveta da figura 2 (assinalada como uma seta), o ensaio de laboratório realizado com efluentes de uma indústria mecânica constituído de tintas, graxas, óleos solúveis e insolúveis. A proveta mostra a clarificação do efluente e o lodo formado e separado principalmente por flotação.

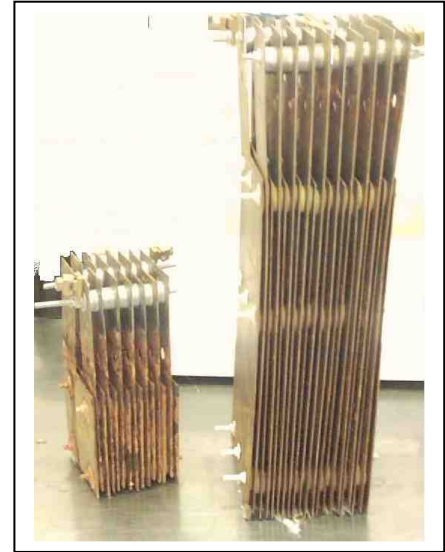
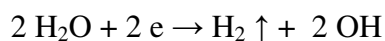


Fig. 2 – Vista da célula eletrolítica Fig.3 – Eletrodos de ferro (aço-carbono)

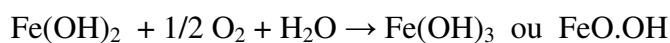
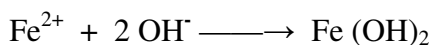
3.4 – Reações formadas nos eletrodos de ferro

O conjunto de eletrodos é a fonte de geração de agentes coagulantes. A seleção apropriada do metal base desses eletrodos é muito importante, pois todo processo será abastecido por eles. Nesse particular os eletrodos de ferro são mais utilizados uma vez que produzem compostos coagulantes eficazes, são baratos e prontamente disponíveis. As reações abaixo mostram como ocorre a geração de íons ferro em solução.

Inicialmente, ocorre a geração das reações anódicas e catódicas:



Em seguida, ocorrem a formação de hidróxido ferroso e hidróxido férrico a partir dos íons Fe^{2+} conforme mostram as reações, a seguir:



3.5 – Dimensionamento do processo eletrolítico

CRESPILHO & REZENDE (2004), descrevem que ao se aplicar uma diferença de potencial (ddp) entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica (no caso, o resíduo líquido), reações eletroquímicas de oxidação e redução começam a ocorrer no ânodo e no cátodo, respectivamente. Tais reações podem ser governadas por fenômenos associados à eletrólise, que, por sua vez, dependem da diferença de potencial aplicada. Por meio de leis estabelecidas por Faraday, o consumo de elétrons é associado à quantidade total de substâncias reagentes.

Tal fato, em eletrocoagulação, está diretamente relacionado ao desgaste do eletrodo (corrosão) no processo de geração do agente coagulante. Isso significa que a geração de alumínio (ou ferro), em solução, está intimamente relacionada à carga, que, por sua vez, pode ser controlada pela corrente obtida. Assim, a corrente medida por um multímetro em um processo de eletrocoagulação é, a princípio, proporcional à quantidade do metal ionizado gerado em solução. A massa de eletrodo consumida (m_{el}), em gramas, durante a eletrólise, pode ser calculada pela seguinte equação:

$$m_{el} = (i \times t \times M) / (F \times n), \text{ onde:}$$

i = corrente aplicada na eletrólise (A)

t = tempo de aplicação da corrente (s)

M = massa molar do elemento predominante do eletrodo (g mol^{-1})

n = número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do elemento do anodo

F = Constante de Faraday ($9,65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$)

Esta informação é muito importante, pois, a partir deste cálculo, conhecendo-se a quantidade de íons do metal necessária para promover a coagulação das impurezas, é possível estabelecer a corrente a ser aplicada para um intervalo de tempo pré-determinado, e a área dos eletrodos que participarão da eletrólise para uma expectativa desejada de vida útil desses eletrodos.

Assim, por meio da corrente aplicada pode-se determinar a potência em KW h m^{-3} de um reator eletrolítico em fluxo contínuo, de acordo com a equação abaixo:

$$P = (U \times i) / (Q \times 100), \text{ onde:}$$

i = corrente aplicada na eletrólise (A)

U = potencial (V)

Q = fluxo (m^3/h)

4 – CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

A literatura referenciada e os ensaios laboratoriais atestam a efetividade do processo eletrolítico como proposta alternativa de tratamento. Com o estudo realizado podem ser apresentadas vantagens e desvantagens da utilização deste processo, de forma a contribuir para a tomada de decisão sobre sua implantação numa unidade industrial.

4.1 – Vantagens

- O processo eletrolítico requer equipamento simples e de fácil operação;
- Aumenta a capacidade de tratamento do processo físico-químico tradicional, possibilitando o tratamento de compostos complexos;
- Permite o atendimento à legislação ambiental com equipamentos de pequeno porte, utilizando área reduzida.

4.2 - Desvantagens

- Necessita o uso de eletricidade;
- Os eletrodos são consumidos e necessitam de substituição regular.

O processo eletrolítico exibe uma tendência para a obtenção de eficiência de tratamento superior as demais tecnologias tradicionais devido a sua característica de conjugar efeitos complementares das reações de oxidação/redução; coagulação-floculação; com a ação conjunta de micro-bolhas promovendo um componente mecânico ao processo.

A associação da geração de coagulantes químicos e de compostos oxidantes, no interior do reator, com a ação multiplicadora da superfície de contato por parte das micro-bolhas capacitam o processo para atuar sobre substâncias coloidais e/ou substâncias em suspensão, metais pesados de todo tipo (eventualmente em metais complexados) e em compostos orgânicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT-NBR ISO 14001: Sistemas de Gestão Ambiental - Especificação e Diretrizes para Uso, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- ABNT-NBR ISO 14004: Sistemas de Gestão Ambiental - Diretrizes Gerais sobre Princípios, Sistemas e Técnicas de Apoio, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- ABNT-NBR ISO 14010: Diretrizes para Auditoria Ambiental - Princípios Gerais, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- ABNT-NBR ISO 14011: Diretrizes para Auditoria Ambiental - Procedimentos de Auditoria - Auditoria de Sistemas de Gestão Ambiental, ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro, RJ, 1996.
- ABNT-NBR ISO 19001: Diretrizes para auditorias de sistemas de gestão da qualidade e/ou ambiental, Rio de Janeiro, 2002.

- CHAVES, L.A.O. & MAINIER, F.B. Análise crítica do processo de licenciamento ambiental com foco no estudo de riscos ambientais para empreendimentos petrolíferos off-shore. Anais: 1º Congresso Acadêmico sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento do Rio de Janeiro(Cadma-RJ): Administração para um desenvolvimento sustentável, 09/10 de dezembro de 2004, Fundação Getulio Vargas, Rio de Janeiro, 2004, http://www.ebape.fgv.br/radma/htm/cadma_sma.htm .
- COUTO, M.G.; ALMEIDA, V.B.; MAINIER, F.B. Responsabilidade civil, penal e administrativa do auditor ambiental à luz do direito brasileiro. II Congresso Nacional em Excelência em Gestão, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 12/14 de agosto, 2004.
- CRESPILHO, F. N. & REZENDE, M. O. O. *Eletroflotação: princípios e aplicações*, São Carlos: RIMA Editora, 2004.
- GANI, A. JR. *Eletrocoagulação no Tratamento de Efluentes, Tratamento de Superfícies* Ano XXIII nº 111: ABTS, 2002, p 20-24.
- OLIVEIRA BRETT, A. M. & BRETT, C.M;A. *Electroquímica, princípios, métodos e aplicações*, Coimbra, Portugal, : Editora Almedina, 1996.
- SILVA, J. F. C. *Tratamento de Águas Residuárias e Efluentes Sanitários sob a abordagem Eletroquímica*, Niterói: Dissertação de Mestrado – UFF, 2002.