



Antonio Gutiérrez Merma

**Eletrocoagulação aplicada a meios
aquosos contendo óleo**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-
Graduação em Departamento de ciência dos
Materiais e Metalúrgica da PUC-Rio.

Orientador: Mauricio Leonardo Torem

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2008



Antonio Gutiérrez Merma

Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Departamento de ciência dos Materiais e Metalúrgica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Mauricio Leonardo Torem

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica – PUC-Rio

Prof. Roberto José de Carvalho

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalúrgica – PUC-Rio

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ

Dr. Roberto de Barros Emery Trindade

Petrobrás

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 25 de fevereiro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Antonio Gutiérrez Merma

Graduou-se em Engenharia Química na UNSA (Universidade nacional de San Agustín) em 2003. Cursou Mestrado em Engenharia metalúrgica no DCMM/PUC-Rio em 2008.

Ficha Catalográfica

Gutiérrez Merma, Antonio

Eletrocoagulação de soluções contendo óleo / Antonio Gutiérrez Merma ; orientador: Mauricio Leonardo Torem. – 2008.

128 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses.
2. Eletrocoagulação. 3. Emulsões. 4. Águas oleosas. 5. Tratamento de efluentes. 6. Meio ambiente. I. Torem, Mauricio Leonardo. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. III. Título.

CDD: 669

Para mí querido Padre quien día a día
me da inspiración para ser alguien mejor.

Agradecimentos

À Deus por ser meu suporte em todo momento.

Agradeço ao meu pai Juan Mario Antonio Gutierrez Rodriguez e minha mãe Gladys Merma Cardenas, pela educação, apoio e forças que me forneceram.

Ao meu professor orientador: Mauricio Leonardo Torem, pelo estímulo e parceria.

Agradeço especialmente a Bárbara Simões de Medeiros por ser a pessoa que é e aquela que me faz ser, e por todo o apoio durante esta etapa da minha vida.

Agradeço também a todos os meus amigos da PUC – Rio.

Ao CNPq, CAPES, e à PUC-Rio pelos recursos e auxílios concedidos e pela oportunidade de estudar.

Finalmente agradeço ao corpo docente do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da PUC – Rio

Resumo

Merma, Antonio Gutierrez; Torem, Mauricio Leonardo. **Eletrocoagulação aplicada a meios aquosos contendo óleo**. Rio de Janeiro, 2008. 128p. Dissertação de Mestrado - Departamento de ciência dos Materiais e Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Efluentes oleosos são gerados de muitas fontes, tais como: indústrias petroquímicas, refinarias, plataformas de petróleo, fabricação de maquinarias, e até mesmo, no transporte, distribuição e armazenagem de óleo. O óleo presente na forma de emulsão é difícil de separar. Para quebrar essas emulsões, geralmente, são usados tratamentos químicos, biológicos, eletroquímicos, ultrafiltração. O processo de eletrocoagulação-flotação se inicia com a dissolução do anodo produzindo espécies aquosas (monoméricas, poliméricas) e precipitadas, espécies que funcionam como coagulantes e floculantes. As mesmas causam a desestabilização das emulsões através de mecanismos como a neutralização de carga superficial, ponte interparticular e coagulação por varredura, formando flocos de gotículas de óleo. A dissolução do metal no anodo é acompanhada da geração do gás hidrogênio no catodo. As bolhas são aderidas aos flocos, carregando-os até a superfície, onde são separados do reator, porém, dependendo da densidade deles, poderiam sedimentar-se. Neste trabalho, é avaliada a remoção de óleo de uma emulsão sintético pelo processo de eletrocoagulação-flotação. Avaliou-se a influência dos principais parâmetros de operação na taxa de redução da demanda química de oxigênio (DQO): concentração inicial do óleo; densidade de corrente; separação entre eletrodos; pH da solução; concentração de eletrólito. O efluente sintético foi preparado a partir de óleo Shell Talpa 30 e Oleáto de sódio como surfatante. Foi adicionado NaCl para aumentar a condutividade da solução. O pH inicial da emulsão foi de 8,70. O potencial zeta nessas condições teve um valor médio de -75mV, valor este que indicou a estabilidade da emulsão.

Palavras-chave

Eletrocoagulação; emulsões; águas oleosas; tratamento de efluentes; meio ambiente.

ABSTRACT

Merma, Antonio Gutierrez; Torem, Mauricio Leonardo; **Eletrocoagulation applied to treat solutions with high concentration of oil**. Rio de Janeiro, 2008. 128p. Dissertação de Mestrado – Departamento de ciências dos materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The separation of emulsions or colloidal particles from wastewater is a major concern for the petroleum, metal manufacturing, food, textile, paper and hydrometallurgy industries. The emulsion present is very stable due to the presence of surfactants, so conventional methods can not be applied and it is necessary to combine one or two treatment processes for highly effective purification. Several techniques have been applied to treat these types of oily wastewater, e.g.: chemical, biological and electrochemical destabilization, ultrafiltration. Electrocoagulation is initiated by the oxidation of sacrificial anodes. The metal ions released combine to the hydroxyl ions produced at the cathode to form the corresponding metal hydroxides and others species, which cause the destabilization of the contaminants or particulate suspensions and form flocs. The bubbles hydrogen gas capturing and floating the flocs formed and separating from the liquid surface by scraping or settling depending on density of the flocs. In this work, the electrocoagulation technique was studied in order to treat concentrated oil-water emulsions chemically stabilized. This study was mainly focused on the effects of operating parameters such as: initial pH, current density, reaction time, NaCl concentration, electrode distance and inlet concentration on the abatement rate of chemical oxygen demand (COD). The synthetic emulsion was prepared from Shell - Talpa 30 oil (3g.L^{-1}) and sodium dodecyl sulfate (1.0 g.L^{-1}), also was added NaCl (3g L^{-1}) for increasing the conductivity of the emulsion. Under those conditions we had a pH value around 8.70 and a zeta potential around -70mV , showing a good stability of the emulsion.

Key Words

Electrocoagulation, Emulsions, Oily Waters, Environment.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	15
2 OBJETIVO E RELEVÂNCIA DO TRABALHO	23
2.1. Objetivo Geral	23
2.2. <i>Objetivos Específicos</i>	23
2.3. <i>Relevância do trabalho</i>	23
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ELETROCOAGULAÇÃO	25
3.1. <i>Fundamentos</i>	25
3.2. Eletroquímica	26
3.2.1. Lei de Faraday	27
3.2.2. Termodinâmica do equilíbrio eletroquímico	28
3.2.3. Cinética Eletroquímica	35
3.2.4. Eficiência de corrente	46
3.2.5. Perdas por resistência ôhmica	48
3.3. <i>COAGULAÇÃO</i>	50
3.3.1. Estabilidade de dispersões	50
A. Estabilização eletrostática.	51
B. Estabilização de dispersões por polímeros.	52
C. Estabilização estérica de dispersões.	52
D. Estabilização de dispersões por partículas finamente divididas	53
3.3.2. Potencial Zeta e estabilidade coloidal	53
3.3.3. Mecanismos de desestabilização	53
4 ELETROCOAGUAÇÃO	56
4.1. Reações na célula de Eletrocoagulação	56
4.2. <i>Dissolução química na eletrocoagulação</i>	61
4.3. Mecanismos de Eletrocoagulação	62
4.4. <i>Tipos de Células eletroquímicas</i>	65

4.4.1. Células eletroquímicas com eletrodos monopolares	65
4.4.2. Células eletroquímicas com eletrodos bipolares	66
4.4.3. Eletrodos Horizontais	67
4.5. Projeto de Reator	68
4.5.1. Desenho de eletrodos	69
4.5.2. Arranjo de eletrodos	70
4.6. PARÂMETROS QUE AFETAM A ELETROCOAGULAÇÃO	71
4.6.1. Material dos eletrodos	71
4.6.2. Densidade de Corrente	72
4.6.3. Densidade de carga	75
4.6.4. Efeito do pH inicial	76
4.6.5. Temperatura	81
4.6.6. Energia Fornecida	82
4.6.7. Consumo de energia	85
4.6.8. Efeito da distância entre eletrodos	85
4.6.9. Condutividade elétrica do efluente	87
4.6.10. Potencial Zeta das partículas coloidais	89
4.6.11. Concentração inicial de óleo na emulsão	89
4.7. Vantagens e desvantagens da Eletrocoagulação	91
5 MATERIAIS E MÉTODOS	93
5.1. Preparação da emulsão sintética	93
5.2. Desenho de equipamentos	94
5.3. Linha experimental	96
5.4. Método experimental	97
5.5. Metodologia Analítica	101
5.5.1. Análise da Demanda Química de Oxigênio (DQO)	101
5.5.2. Potencial Zeta	101
5.5.3. Medição do pH	101
5.5.4. Alumínio dissolvido	101
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	102
6.1. Efeito da presença do Surfatante nos valores da DQO	102
6.2. Efeito da densidade de corrente	104

<i>6.3. Efeito da distância entre eletrodos</i>	109
<i>6.4. Efeito do pH inicial da emulsão</i>	111
<i>6.5. Efeito da concentração inicial do óleo na emulsão</i>	114
<i>6.6. Efeito da condutividade ou Concentração do eletrólito na emulsão</i>	117
 7 CONCLUSÕES	 120
 8 RECOMENDAÇÕES	 122
 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 123

Lista de tabelas

Tabela 1-1 Efeito de descargas de efluentes oleosos.	15
Tabela 1-2 Tipos de emulsão de acordo ao óleo existente em água. [2]	16
Tabela 1-3 Valores típicos de CMC (molar)	17
Tabela 1-4 Tratamento dos tipos de emulsões óleo – água.	20
Tabela 1-5 Sumário dos processos para remoção de óleo.	20
Tabela 4-1 Raio: Área superficial de eletrodo/volume do reator (SA/V) e densidade de corrente (Am^{-2})	70
Tabela 4-2 Tamanho de bolhas a diferentes densidades de corrente e materiais de eletrodos, pH 9.	72
Tabela 5-1 Características do óleo Shell Talpa 30.	93
Tabela 5-2 Características da célula de Eletrocoagulação.	94
Tabela 5-3 Características dos eletrodos.	94
Tabela 5-4 Planejamento experimental	100
Tabela 6-1 Resumo de resultados do efeito da densidade de corrente na remoção da DQO.	105
Tabela 6-2 Eficiência de corrente sob diferentes correntes aplicadas.	107
Tabela 6-3 Consumo de Energia em função do tempo ideal de tratamento.	108
Tabela 6-4 Concentração mínima de alumínio para a quebra de emulsão.	109
Tabela 6-5 Consumo de Energia em função do tempo ideal de tratamento.	110
Tabela 6-6 Resumo de resultados variando o pH.	111
Tabela 6-7 Efeito do pH inicial na eficiência de corrente.	114
Tabela 6-8 Efeito da concentração inicial de óleo na eficiência de remoção.	116
Tabela 6-9 Resumo de resultados do efeito da concentração do eletrólito (NaCl) no processo de eletrocoagulação.	117
Tabela 6-10 Consumo de Energia em função do tempo ideal de tratamento.	119

Lista de figuras

Figura 1-1 Estrutura de uma Micela	17
Figura 1-2 Ciências aplicadas na eletrocoagulação. [9]	22
Figura 3-1 Diagrama de equilíbrio Potencial – pH para o sistema Al – H ₂ O a 25 °C [9]	34
Figura 3-2 Etapas das reações de eletrodo. [9]	36
Figura 3-3 Efeito da sobretensão no perfil de variação de energia livre para uma reação eletroquímica. [12]	38
Figura 4-1 Diagrama de distribuição para Al-H ₂ O, considerando somente espécies mononucleares [9]	58
Figura 4-2 Diagrama de Predominância das espécies Alumínio em solução	59
Figura 4-3 – Diagrama Eh – pH, considerando o hidróxido amorfo como a fase sólida e as espécies aquosas para uma concentração de alumínio dissolvido de 10 ⁻³ M e 298K	60
Figura 4-6 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos monopolares em paralelo. [21]	65
Figura 4-7 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos monopolares em serie. [21]	66
Figura 4-8 Diagrama esquemático de um reator de EC escala bancada com eletrodos bipolares em paralelo. [21]	66
Figura 4-9 Diagrama convencional de eletroflotação com eletrodos horizontais. [27]	67
Figura 4-10 Eletrodos nivelados em um proceso de eletroflotação [28]	67
Figura 4-11 – Influência da densidade de corrente na quantidade de alumínio eletro-dissolvido para uma mesma densidade de carga elétrica [42].	75
Figura 4-12 Influência do pH na concentração de alumínio gerado no processo eletroquímico: -- lei de faraday; ----- alumínio dissolvido quimicamente [42].	77

Figura 4-14 Resposta dinâmica do pH em função do tempo [26]	79
Figura 4-15 Efeito da distancia entre eletrodos na eficiência de remoção de cor e SEEC. [45]	86
Figura 5-1 Projeto de eletrodos de alumínio e aço inoxidável	95
Figura 5-2 Arranjo dos eletrodos (monopolar – paralelo).	95
Figura 5-3 Linha experimental de eletrocoagulação	96
Figura 6-1 Remoção da DQO da solução em função do tempo; $i=(1.11, 2.22, 4.45, 8.79, 17,79) \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=0 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	103
Figura 6-2 Remoção da DQO da emulsão em função do tempo; $i=(1.11, 2.22, 4.45, 8.79, 17,79) \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	103
Figura 6-3 Efeito da densidade de corrente na resposta da tensão em função do tempo; $i=(1.11, 2.22, 4.45, 8.79, 17,79) \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	104
Figura 6-4 Efeito da densidade de corrente na eficiência de remoção da DQO em função do tempo; $i=(1.11, 2.22, 4.45, 8.79, 17,79) \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	105
Figura 6-5 Consumo de energia em função do tempo; $i=(1.11, 2.22, 4.45, 8.79, 17,79) \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	107
Figura 6-6 Concentração de alumínio produzido no processo de EC sob diferentes valores de densidade de corrente aplicada; tempo= 90 min; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ ; [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; d=10 mm; pH=8,70.	108
Figura 6-7 Efeito da distancia de eletrodos na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo; d=(5, 10, 15, 20, 40) mm; $i=4.45 \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ , [NaCl]=3 g.L ⁻¹ ; pH=8,70.	109
Figura 6-8 Consumo de energia em função do tempo; d=(5, 10, 15, 20, 40) mm; $i=4.45 \text{ mA.cm}^{-2}$; [Surfatante]=1 g.L ⁻¹ ; [óleo]=3 g.L ⁻¹ ,	

[NaCl]=3 g.L⁻¹, pH=8,70. 110

Figura 6-9 Efeito do pH inicial na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo; pH=4.06, 7.21, 8.1, 10.8, 12,1; i=4,45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [óleo]=3 g.L⁻¹, [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm. 112

Figura 6-10 Resposta do pH da emulsão em função do pH inicial; pH=4.06, 7.21, 8.1, 10.8, 12,1; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [óleo]=3 g.L⁻¹, [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm. 113

Figura 6-11 Consumo de energia em função do tempo; pH=4.06, 7.21, 8.1, 10.8, 12,1; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [óleo]=3 g.L⁻¹, [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm. 113

Figura 6-12 Efeito da concentração inicial de óleo na remoção da DQO; [óleo]=(0.5, 1, 3, 5, 10) g.L⁻¹; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm, pH=8,70. 115

Figura 6-13 Efeito da concentração inicial de óleo na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo; [óleo]=(0.5, 1, 3, 5, 10) g.L⁻¹; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm, pH=8,70. 115

Figura 6-14 a)Resposta do pH com o decorrer do tempo; b) Consumo de energia em função do tempo; [óleo]=(0.5, 1, 3, 5, 10) g.L⁻¹; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [NaCl]=3 g.L⁻¹; d=10 mm; pH=8,70. 116

Figura 6-15 Efeito da concentração do NaCl na porcentagem de remoção da DQO em função do tempo; [NaCl]=(1, 3, 5, 10) g.L⁻¹; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [óleo]=3 g.L⁻¹; d=10 mm; pH=8,70. 118

Figura 6-16 Efeito da concentração do NaCl no consumo de energia; [NaCl]=(1, 3, 5, 10) g.L⁻¹; i=4.45 mA.cm⁻²; [Surfatante]=1 g.L⁻¹; [óleo]=3 g.L⁻¹; d=10 mm, pH=8,70. 118