

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO COMBINANDO A TÉCNICA MDIF COM A OPERAÇÃO DE EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

A.K.C de Oliveira¹, J.B.A Paulo², E.M.B.D de Sousa³

^{1,2,3} Departamento de Engenharia Química/Universidade Federal do Rio Grande do Norte/Centro de Tecnologia/Base de Pesquisa em Tecnologia Mineral.

Av. Sen. Salgado Filho, s/n. Campus Universitário. Natal-RN. CEP 59.072-970 e-mail:

jbosco@eq.ufrn.br

RESUMO

A indústria do petróleo vem estimulando pesquisas em tecnologias que não utilizem insumos caros e importados. Este estímulo é especialmente notado quando se trata de implementação de processos para tratamento de efluentes industriais. O presente trabalho combina uma técnica inovadora denominada MDIF (Misturador-Decantador à Inversão de Fases) e um óleo vegetal regional (óleo de coco) para realizar o tratamento de águas residuais produzidas na indústria do petróleo. Retira-se de forma simultânea o óleo mineral finamente disperso e metais pesados que se apresentam comumente dissolvidos nestas águas. O equipamento MDIF, ao contrário dos misturadores-decantadores convencionais, tem uma configuração vertical e pode tratar duas vezes mais o volume processado por um equipamento de disposição horizontal de tamanho três vezes maior. O óleo de coco constituído de uma mistura de ácidos carboxílicos é empregado como extratante dos metais pesados. Desta forma promove-se na câmara de mistura do aparelho a transferência dos contaminantes presentes na água produzida para uma solução orgânica constituída de solvente orgânico (QAV) mais uma pequena proporção do óleo de coco. A dispersão passa para por um prato perfurado e chega ao decantador do aparelho na forma que gotas. Este procedimento torna o aparelho bastante compacto e interessante para utilização em locais de espaços reduzidos (plataformas marítimas, por exemplo). O equipamento MDIF associado à operação de extração por solvente foi testado em sistema constituído de uma amostra real de água produzida na indústria do petróleo para separação do óleo mineral e extração dos metais cádmio, chumbo e níquel. Os resultados mostraram que é possível tratar águas produzidas na indústria do petróleo com objetivo simultâneo de separar óleo finamente disperso e metais pesados contidos nestas águas residuais.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de efluentes; Design de equipamento; Método da inversão de fases; Extração por solvente; Processos em meio aquoso; Águas residuais.

1. INTRODUÇÃO

Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre estes contaminantes encontram-se os metais pesados, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor (Resolução CONAMA 357/2005). Segundo Lima, 1996, são milhões de litros de água/dia descartados contendo metais pesados em baixas concentrações (por exemplo, chumbo, cádmio e níquel). Uma parte desta água poderia ser reaproveitada para reuso seja na produção de vapor d'água, usado normalmente para injeção em poços com a finalidade de aumentar o fator de recuperação de óleo/gás do poço, seja na irrigação para cultura de oleaginosas, visando a formulação de biocombustível. Para o reuso destas águas faz-se necessário tratamento adequado para atender a legislação ambiental em vigor (resolução CONAMA nº 357/2005) que estabelece limites máximos para contaminantes tipos metais pesados ($<0,033\text{mg/L}$ de Pb, $<0,01\text{mg/L}$ de Cd, $<0,025\text{mg/L}$ de Ni) e petróleo 20 ppm. Estudos realizados por pesquisadores da Universidade Federal do Rio Grande do Norte no Departamento de Engenharia Química, (Santana e Paulo, 2007) observaram a capacidade de complexação de alguns metais em efluentes de descarte a partir de componentes do óleo de coco. A utilização dos ácidos carboxílicos (com maior porcentagem de ácido láurico), de forma isolada, permite uma redução no volume da fase orgânica usada na extração e na separação realizada em novo equipamento de separação líquido-líquido denominado Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF). Além disso, o aparelho demonstrou bons resultados na extração de óleo mineral bruto contaminante da água de produção quando o extratante QAV foi misturado a diferentes concentrações de óleo de coco. O MDIF possui, ao mesmo tempo, características de um misturador-decantador convencional e de uma coluna à pulverização. O aparelho apresenta, como grande vantagem em relação aos separadores convencionais, uma disposição vertical ocupando pouco espaço em unidades industriais podendo ser instalado sobre skids e altas eficiências de separação de fases. Estes fatores proporcionam um equipamento mais compacto capaz de tratar até duas vezes mais o volume processado por equipamentos três vezes maiores (Chiavenato, 1999).

A grande disponibilidade do coco em nossa região, aliada ao estudo de uma nova rota que viabilize o tratamento da água para reuso na irrigação de regiões que sofrem com sua escassez, justifica a importância do desenvolvimento deste trabalho. Os bons resultados de eficiência de separação de óleo encontrados nos trabalhos de Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002 e 2006 referentes à maquete de laboratório do MDIF, além da solubilidade deste na fase orgânica constituída de óleo de coco e QAV (Querosene de Aviação), constituem critérios que justificam estudos sobre a eficiência de separação simultânea de óleo mineral e metais pesados no MDIF.

2- METODOLOGIA

A Figura 1 apresenta o esquema geral de operação com o MDIF. A amostra de água tal - qual contendo certa concentração de metais e óleo mineral finamente disperso é colocada no tanque do aquoso onde se mantém agitação constante para garantir total homogeneização. O ponto de coleta da amostra da água para análise situa-se na saída do tanque do aquoso e antes da bomba do aquoso. A amostragem é realizada com a corrente em fluxo. A água é transportada pela bomba do aquoso para o topo do MDIF, entrando no aparelho através da câmara de mistura. O orgânico saturado em óleo é bombeado para a câmara de mistura através da bomba do orgânico. A mistura resultante desce para a câmara de decantação, onde ocorre a separação das fases. A água tratada é coletada na câmara de separação.

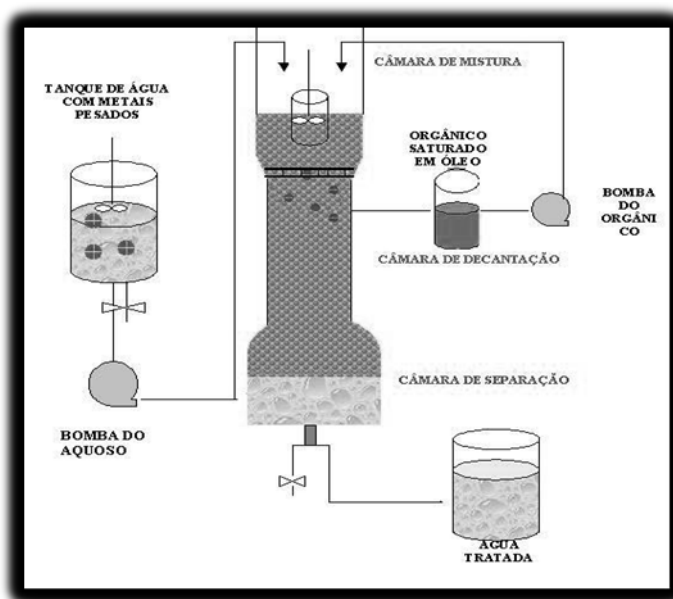


Figura 1 – Esquema geral de operação com o MDIF.

A fase orgânica constituída de QAV e pequena proporção em volume de óleo de coco é bombeada para a câmara de mistura através da bomba do orgânico. Observa-se que ambas as fases (aquosa e orgânica) são admitidas na câmara de mistura em fluxo co-corrente. Promove-se a agitação no sistema através de agitador mecânico com a finalidade de transferir os contaminantes da fase aquosa para a fase orgânica. A dispersão fase orgânica carregada em contaminantes dispersa em água produzida transborda e atinge o leito de orgânico que se eleva acima do prato perfurado posicionado entre a câmara de mistura e a câmara de decantação. A dispersão passa pelo prato perfurado alcançando a câmara de decantação que está totalmente cheia do orgânico. Produz-se desta forma uma população de gotas classificadas como gotas transportadoras que contêm em seu interior gotas menores, classificadas como gotas transportadas. Neste ponto da operação tem-se, portanto, uma dispersão do tipo o/w/o, ou seja, orgânico disperso em água que por sua vez está dispersa em meio orgânico. O sistema possui no interior da câmara de decantação o solvente orgânico como fase contínua e as gotas transportadoras de água como fase dispersa. Assim sendo, ocorreu uma inversão de fases em relação às fases admitidas na câmara de mistura, o que justifica o nome de Misturador-Decantador à inversão de Fases. Este procedimento da inversão de fases objetiva diminuir a distância entre a fase dispersa e sua homofase correspondente. Portanto, pode-se entender a gota transportadora como um “microdecantador” o que diminuiria acentuadamente o tempo de residência necessário à separação das fases envolvidas. As gotas transportadoras ao percorrerem

o leite orgânico da câmara de decantação, vão liberando as gotas transportadas até a base do MDIF. Ao chegar à base do aparelho, espera-se no caso ideal, que todas as gotas transportadas tenham deixado a gota transportadora e coalescido na sua homofase. A fase orgânica re-circula no sistema até sua completa saturação em petróleo (contaminante em maior quantidade).

Na câmara de separação, a gota transportadora atinge a interface orgânico/aquoso, onde coalesce. A água tratada sai pela base da câmara de separação, onde é realizada a coleta da amostra para análise. Finalmente a fase aquosa é coletada no tanque de água tratada.

Para a realização dos experimentos, as variáveis estudadas foram: agitação na câmara de mistura (rpm), concentração do extratante (óleo de coco) na solução orgânica (% volumétrica em QAV), vazão de água contaminada (L/h) e relação orgânico/orgânico+aquoso (O/O+A, v/v). Os valores tomados para estas variáveis se basearam em trabalho anterior, (Santana, 2007). Os experimentos foram realizados em duplicata e avaliou-se a eficiência de separação do óleo e extração dos metais pesados chumbo, cádmio. A análise qualitativa e quantitativa dos metais foi realizada em equipamento ICP (Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivo Acoplado), analisando-se a fase aquosa na entrada e na saída do equipamento. No caso da análise de óleo, foram feitas análises de TOG (Teor de Óleos e Graxas) também em duplicata, nas fases aquosas correspondentes à entrada e saída do aparelho. O equipamento utilizado foi o Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp – MODELO HATR - T.

A eficiência de separação do aparelho é avaliada com base na Equação 1,

$$E = \frac{C_e - C_s}{C_e} \times 100(\%) \quad (1)$$

onde, E = eficiência de separação (para óleo) ou eficiência de extração (para metais), %; C_e = concentração de óleo ou concentração do metal pesado na água de entrada do aparelho (alimentação), ppm ou mg/L; C_s = concentração de óleo ou concentração do metal pesado na água de saída do aparelho (água tratada), ppm ou mg/L.

A quantidade de ensaios determinados com base no planejamento experimental foi 15 ensaios. Adotou-se a aleatorização dos experimentos, que foram realizados em duplicata. Com este procedimento pretende-se realizar a avaliação de resultados da forma mais imparcial possível. A amostra real de água produzida na indústria do petróleo bem como o solvente QAV utilizado na formulação da solução orgânica foram cedidos pela Petrobras.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

A extração de cátions de metais pesados por complexação com ácidos carboxílicos é bastante conhecida na literatura. Estes ácidos mostram propriedades físicas apropriadas como agentes extratantes, principalmente com relação ao aspecto ambiental. Esses ácidos são atóxicos, biodegradáveis e podem ainda ser regenerados. O óleo de coco possui em sua composição óleos carboxílicos que podem ser usados em reações de complexação com cátions metálicos presentes em solução aquosa. O óleo de coco objeto do presente estudo foi caracterizado em termos de sua composição química através de técnicas de cromatografia gasosa. O ácido láurico se apresenta como principal componente, apresentando uma porcentagem de 40,48%, este dado está de acordo com a literatura (Santana e Paulo, 2007), (Oliveira, 2009). Testes de bancada indicaram que é possível solubilizar diretamente o óleo de coco “in natura” no QAV para formular a solução orgânica necessária à extração de metais pesados contaminantes da água produzida.

A reação de complexação de um cátion metálico de valência n , M^{n+} , com um ácido orgânico RH , pode ser representada pela Eq. 2. Nesta equação as espécies com barra estão presentes na fase orgânica.



A Eq. 2 mostra uma reação de complexação na qual os íons hidrogênio do ácido são trocados por cátions metálicos. Observa-se pela Eq. 2, que o equilíbrio na extração depende do pH da fase aquosa (nH^+). Em sistemas hidrometalúrgicos onde se objetiva recuperar o metal que se apresenta em concentrações economicamente importantes é imprescindível que se proceda a re-extração, invertendo o sentido da reação para a esquerda através de ajuste do pH. Nesses casos, o estudo da influência do pH na extração/re-extração se torna altamente relevante. No caso presente as concentrações de metais pesados são muito pequenas não justificando a sua recuperação por re-extração após a complexação. Assim sendo, a etapa de re-extração não é indicada. Além disso, dado os volumes importantes de água produzida a serem tratados, quando se pensa na operação em escala industrial, o ajuste de pH importaria em relevante aumento de custo do processo de separação. Como consequência, no presente estudo manteve-se o pH natural da fase aquosa que está compreendido entre 7 e 7,5. Sabe-se que nesta faixa de pH uma certa quantidade dos íons Pb^{+2} e Cd^{+2} podem precipitar na forma de seus respectivos hidróxidos, permanecendo outra parte na forma ionizada como bem comprova as análises de ICP realizadas. O objetivo no presente estudo se restringe à complexação desta fração de metais que permanece na forma ionizada.

A Tabela I apresenta as propriedades físico-químicas do sistema estudado.

Tabela I – Propriedades físico-químicas do sistema estudado.

Produto	Densidade (ρ) 10^3 kg/m³	Viscosidade (μ) 10^{-3} Pa.s	Tensão superficial (σ_s), 10^{-3} N/m	Tensão interfacial (σ_1), 10^{-3} N/m
Água Produzida	0,99883	1,261	53,01	-
QAV	0,78972	1,323	25,64	19,65
Óleo de Coco “in natura”	0,91707	47,953	30,22	-

A Tabela II resume as condições operacionais estudadas e mostra a eficiência de separação do óleo e extração dos metais Cd, Pb e Ni quando se promove o tratamento da água produzida objetivando a retirada simultânea destes contaminantes. Para o cálculo do tempo de operação para cada experimento, t_{op} , considera-se o escoamento no interior do MDIF como sendo do tipo pistão e calcula-se o tempo de residência, t_{res} , a partir do estado estacionário (estabilidade das interfaces superior e inferior do aparelho), como sendo $t_{res} = \text{Volume do aparelho} / \text{Vazão total processada}$. Em seguida o t_{op} é calculado como sendo 7 vezes o t_{res} , (Trambouze et al., 1984).

Observa-se na Tab. II que, em relação à extração de metais, a do metal cádmio foi melhor que a do Pb e Ni, em quase todas as condições operacionais estudadas, e que nas condições dos testes 2, 13, 27, 5, 4, 31, 3, 7 e 29 a eficiência de extração deste metal foi superior à de separação do óleo. A boa eficiência para separação do óleo ocorre em quase todas as condições estudadas. Para alguns ensaios como, por exemplo, o 2, e o 3 as eficiências de extração dos metais são maiores que a separação do óleo mineral. Para outros, caso dos ensaios 19 e 8, por exemplo, pode-se ter uma considerável eficiência de separação de óleo (65,7% e 77,8%) associada à uma extração de metais relativamente baixa. Como o objetivo dos ensaios é

promover a remoção simultânea dos metais e do óleo, deve-se procurar uma condição operacional favorável à remoção de ambos contaminantes. Neste sentido, observa-se que as condições operacionais referentes aos ensaios 1, 28, 18, 27 e 31 são satisfatórias para promover a remoção simultânea de óleo e metais pesados. Nesses ensaios, trabalhou-se com uma média a alta agitação (700 – 1100 rpm), concentração alta de extratante (0,7 % v:v, na maior parte dos ensaios), vazões de média a alta (57 – 71L/h) e relações O/O+A (1/3, na maior parte dos ensaios). Entre estes ensaios destaca-se o ensaio 18, realizado com uma agitação de 1100 rpm, concentração de extratante de 0,7 % v:v em QAV, vazão de 71L/h e uma relação orgânico/orgânico+aquoso de 1/3. Pode-se dizer que estas condições operacionais proporcionaram a melhor eficiência de remoção (separação + extração) dos contaminantes estudados.

Tabela II - Eficiências de separação (óleo) e extração (cádmio, chumbo e níquel) para os testes realizados com o MDIF.

Ensaio	Agitação (rpm)	Concentração extratante (% volum. QAV)	Vazão (L/h)	Relação O/O+A (v:v)	Eficiência de Separação/Extração (%)			
					Cd	Pb	Ni	Óleo
12	900	0,4	85	2/5	82,	78,9	65,6	77,8
19	700	0,1	71	1/3	42,	35,5	20,0	70,8
8	500	1,0	85	2/5	42,	35,5	38,3	69,0
2	500	0,4	57	2/5	79,	75,9	62,5	65,7
1	500	0,4	57	1/5	72,	64,5	55,0	79,3
28(C)	700	0,7	71	1/3	72,	66,5	56,7	78,7
18	1100	0,7	71	1/3	83,	77,0	65,0	84,0
13	900	1,0	57	1/5	96,	84,6	100	65,5
27(C)	700	0,7	71	1/3	96,	83,9	100	82,8
5	500	1,0	57	1/5	96,	81,2	67,9	80,4
4	500	0,4	85	2/5	96,	77,4	100	82,4
31(C)	700	0,7	71	1/3	96,	82,2	56,4	83,4
3	500	0,4	85	1/5	95,	75,7	70,5	68,6
7	500	1,0	85	1/5	97,	87,3	85,9	86,1
29(C)	700	0,7	71	1/3	95,	75,3	100	82,4

(C) Testes correspondentes ao ponto central do planejamento experimental realizado.

A Figura 1 apresenta a eficiência de separação (óleo) e extração (metais) para duas concentrações de extratante (óleo de coco in natura) estudadas, mantendo-se constante as outras variáveis operacionais. Verifica-se que o aumento de extratante na fase orgânica resulta em aumento na eficiência de remoção de contaminantes. Este efeito é mais pronunciado no que diz respeito à extração de metais. Como esperado, a separação do óleo não foi sensivelmente alterada uma vez que esta solubilização depende apenas do solvente (QAV) e não da presença do extratante (óleo de coco). Este fato pode estar relacionado à natureza física da transferência de massa para o óleo, não dependendo de reação química de complexação, como no caso dos metais. Com relação aos metais estudados (Cd, Pb e Ni) verifica-se que a extração de Cd > Pb > Ni qualquer que seja a concentração de extratante avaliada (0,1 ou 0,7 % de óleo de coco em QAV).

A Figura 2 apresenta a eficiência de separação (óleo) e extração (metais) para duas vazões de fase aquosa (água produzida) estudadas, mantendo-se constante as outras variáveis operacionais. As vazões avaliadas correspondem respectivamente a uma taxa de aplicação superficial de 29,0 e 43,3, m³.m⁻².h⁻¹. Verifica-se que o aumento da vazão influi positivamente na eficiência de separação para óleo e extração para metais. A vazão é uma variável do processo

que está diretamente associada à hidrodinâmica do aparelho. Uma vazão relativamente mais alta proporciona a geração de gotas transportadoras de menor diâmetro e com distribuição em tamanho mais uniforme. Este fato favorece a liberação das gotas internas (gotas transportadas) para um mesmo tempo de residência da gota transportadora se deslocando para a interface de separação óleo/água situada na base da câmara de decantação. Comparando-se os ensaios 2 e 4 (Figura 2) cujas vazões de fase aquosa são 57 e 85 L/h respectivamente, observa-se uma maior eficiência de separação e extração para a condição operacional de maior vazão (85 L/h). Do ponto de vista industrial a operação em vazões relativamente mais altas torna-se interessante uma vez que se pode processar determinado volume de água contaminada em menos tempo. Vale lembrar que não se pode aumentar a vazão de forma não controlada. É importante ressaltar que vazões muito elevadas podem resultar na condição de flooding (inundação) o que implica em importante alteração das condições hidrodinâmicas de funcionamento do aparelho, chegando ao ponto de não se manter mais o estado estacionário na operação (manutenção das interfaces superior e inferior do aparelho).

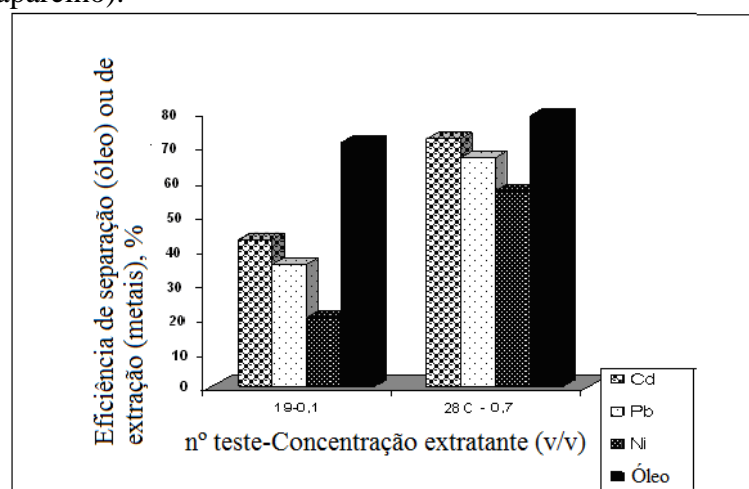


Figura 1 – Eficiência de separação (óleo) ou de extração (metais) em função da concentração de extratante (óleo de coco in natura).

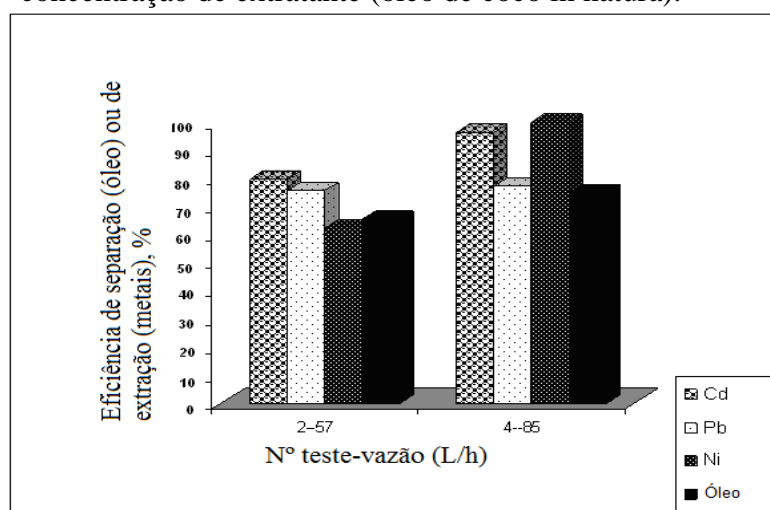


Figura 2 – Eficiência de separação (óleo) ou de extração (metais) em função da vazão de água contaminada.

4. CONCLUSÕES

Os resultados dos experimentos mostraram que é possível remover simultaneamente óleo e metais pesados como cádmio, chumbo e níquel de águas residuais da indústria do petróleo utilizando a técnica MDIF associada com a operação de extração por solvente. A remoção do óleo finamente distribuído é atribuída à transferência física do contaminante da fase aquosa para a fase orgânica constituída de QAV + óleo de coco. A remoção dos metais pesados estudados é atribuída a uma reação de complexação do cátion metálico com um dos ácidos carboxílicos presentes no óleo de coco. Como o principal constituinte do óleo de coco é o ácido láurico ($C_{12}H_{24}O_2$) é possível que este ácido seja o componente que mais participa nas possíveis reações de complexação. A extração dos metais ocorreu, na maioria dos ensaios, observando a seguinte ordem $Cd > Pb > Ni$. Esta ordem de extração prevaleceu para qualquer concentração de extratante avaliada (0,1 ou 0,7 % v:v de óleo de coco em QAV). Do ponto de vista industrial, a operação em vazões relativamente mais altas e com relações (O/O+A) relativamente mais baixas torna-se interessante uma vez que se pode processar determinado volume de água contaminada em menos tempo com quantidades relativamente menores de fase orgânica. Assim sendo, as condições operacionais utilizadas no ensaio 7 parecem interessantes para aplicação no campo, são elas: agitação na câmara de mistura de 500 rpm, concentração do extratante (óleo de coco) na solução orgânica 1 % v/v em QAV, vazão de água contaminada 85 L/h e relação O/O+A de 1/5, v/v.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Petrobras-CENPES e Petrobras-UO-RNCE pelo suporte financeiro e concessão das amostras, respectivamente, dispensados à realização do presente trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Chiaventao, M. C. Utilização de um novo design de mixer-settler à inversão de fases para tratamento de dispersões e/ou emulsões do tipo óleo bruto/água de formação. 1999. 146f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN.
- CONAMA 357, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio-Ambiente) Nº 357, de 17 de março de 2005, Disponível em :<[http:// www.gov.br/port/conama/res/res_05/res_35705.pdf](http://www.gov.br/port/conama/res/res_05/res_35705.pdf)> acesso em 20/04/2008.
- Fernandes Jr., W. E. Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo. 2002. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN.
- Fernandes Jr., W. E. Projeto e Operação em Escala Semi-Industrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases (MDIF). 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN.
- Lima, A. F. Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN.

Oliveira, A. K. C. Extração simultânea de petróleo e de metais pesados em águas produzidas usando o sistema MDIF com uma mistura de QAV e óleo de coco como extratante. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, Natal-RN.

Trambouze, P., van Landeghem, H., Wanquier, J-P. Reatores químicos: concepção, dimensionamento e operação (Título traduzido do francês), Ed. Technip, Publ. do Instituto Francês do Petróleo, 1984.

Santana, D. C. e Paulo J B. A. Extração de metais pesados a partir de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando derivados de óleo vegetal como extratante. Boletim Técnico da Produção de petróleo, Rio de Janeiro – vol 2, n° 2, p 247-260. 2007.