

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO VISANDO SEU REUSO

PAULO, J.B.A.^{1*}; LEDO, P.G.S.²; SOUSA, E.M.B.D.³; AZEVEDO, S.H.G.⁴; MAGALHÃES, E.R.B.⁵

Resumo – As águas residuais das operações de exploração ou produção de petróleo e gás constituem uma matriz complexa devida essencialmente à sua composição química e natureza dos contaminantes presentes. Muito comumente esta água precisa ser tratada antes do seu descarte no ambiente ou reuso na indústria. A caracterização química destes efluentes mostra a presença de contaminantes como: óleo bruto finamente disperso, metais pesados, sólidos suspensos, etc. A primeira etapa do tratamento consiste na retirada do óleo finamente disperso e sólidos suspensos. Normalmente utiliza-se nesta fase a técnica combinada floculação/flotação. O presente trabalho apresenta os resultados de ensaios combinados floculação/flotação em bancada para águas residuais da indústria do petróleo. Compara-se a eficiência de remoção de óleo disperso por flotação por ar dissolvido quando se utiliza floculante não convencional, obtido a partir da semente de *Moringa oleifera*, com aquela referente à utilização de floculante comercial. Obteve-se uma eficiência de flotação comparável com o uso dos dois floculantes (cerca de 95%), entretanto a concentração necessária de floculante não-convencional apresentou uma diminuição em relação à concentração necessária do floculante comercial. A técnica combinada floculação/flotação se mostra efetiva para melhorar a qualidade da água objetivando o seu reuso.

Palavras-Chave – efluentes aquosos da indústria do petróleo; técnica combinada floculação/flotação; reuso de água residual na indústria do petróleo.

TREATMENT OF WASTEWATERS IN THE OIL INDUSTRY ENVISING ITS REUSE

Abstract - Wastewaters from operations of exploration or production of oil and gas constitute a complex matrix due to their chemical composition and the nature of contaminants. Very often these waters need to be treated before their discharge into the environment or reuse in the industry. The chemical characterization of these effluents shows the presence of contaminants as: finely dispersed crude oil, heavy metals, suspended solids, etc. The first stage of treatment consists in removing finely dispersed oil and suspended solids. Normally at this step the combined technique flocculation/floatation is used. The present work presents the results of bench tests combining flocculation/floatation to treat wastewater of oil industry. We compare the efficiency of removal of dispersed oil by dissolved air floatation when using non-conventional flocculant, obtained from *Moringa oleifera* seed, with that concerning the use of commercial flocculant. We obtained a floatation efficiency comparable with the use of both flocculants (about 95%), however the concentration required for unconventional flocculant presented a decrease in relation to the concentration of the commercial flocculant. Combined flocculation/floatation technique shown to improve the quality of the wastewater envisaging its reuse.

Keywords – aqueous effluents from the oil industry; combined technique of flocculation/floatation; reuse wastewater from the oil industry.

¹UFRN-CT-DEQ-PPGEQ, Natal-RN, jbosco@eq.ufrn.br

²UFRN-CT-DEQ-PPGEQ, Natal-RN, patiledo@eq.ufrn.br

³UFRN-CT-DEQ-PPGEQ, Natal-RN, elisa@eq.ufrn.br

⁴UFRN-CT-DEQ-PPGEQ, Natal-RN, henrique.saulo@bol.com.br

⁵UFRN-CT-DEQ-PPGEQ, Natal-RN, emybatista_eq@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias ou aperfeiçoamento das já existentes para o tratamento da água residual é de extrema importância para a continuidade da expansão da indústria de petróleo, devido ao grande volume gerado e a sua composição muitas vezes tóxica. Os processos de tratamento desta água reduzem a quantidade de contaminantes presentes no descarte, minimizando os impactos no meio ambiente.

O processo de flotação tem sido utilizado para remoção de óleos e sólidos suspensos, principalmente através da flotação por ar dissolvido- FAD. Este processo consiste em quatro etapas básicas: geração de bolhas de ar na água oleosa; contato entre as bolhas e as gotas de óleo dispersas na água; adesão das gotas de óleo às bolhas de ar; flutuação do agregado bolha/óleo até a superfície onde o óleo é removido. Quando a água a ser tratada necessita da floculação, essa etapa passa a ser importante, em qualquer tecnologia de tratamento. O uso de floculantes de origem natural é uma alternativa viável para o tratamento de água e tem demonstrado vantagens em relação aos químicos, especificamente em relação à biodegradabilidade, baixa toxicidade e baixo índice de produção de lodos residuais [Santana, (2009)].

A *Moringa oleifera* é uma planta tropical, originária do noroeste indiano, sendo conhecida no Brasil como Quiabo de quina e Lírio branco, [Lopes e Silva (2004)]. O floculante é comprovadamente ativo, seguro e de baixo custo [Castro e Silva (2004)], [Ghebremichael *et al.* (2005)], [Ndabigengesere *et al.* (1995)], sendo possível sua ampla utilização no tratamento de efluentes.

Santana (2009), avaliou a experiência de separação óleo/água de água produzida através do processo da FAD utilizando o floculante natural *Moringa oleifera*, verificando que o floculante natural apresentou resultados significativos no processo de FAD. A capacidade da *Moringa* de coagular/flocular colóides é atribuída a uma proteína catiônica de alto peso molecular, presente nas sementes, que desestabiliza as partículas contidas na água, geralmente partículas coloidais de carga negativa e floculam os mesmos [Ghebremichael *et al.* (2005)], [Ndabigengesere e Narasiah, (1998)].

Foram realizados estudos preliminares do desempenho da flotação por ar dissolvido-FAD em um equipamento de bancada, flotatest, utilizando sementes de *Moringa oleifera* como floculantes e um floculante comercial fornecido pela Petrobras, o Tanfloc, polímero biodegradável extraído da Acácia negra. A eficiência do processo foi avaliada a partir de medidas de turbidez da água residual antes e após os experimentos de floculação/flotação. Os resultados foram apresentados em termos de remoção de turbidez. Os resultados encontrados mostraram que o floculante natural (não convencional) preparado a partir das sementes de *Moringa oleifera* é efetivo na FAD, alcançando valores de remoção de turbidez de até 93%. O floculante Tanfloc apresentou eficiência de remoção de turbidez de até 95,74%.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Água residual

As amostras utilizadas nos experimentos de flotação são provenientes de uma ETE (Estação de Tratamento de Efluentes) da Petrobras (UO-RNCE), sendo estas pré-tratadas por um separador industrial água óleo (SAO) para separar óleo livre e parte dos sólidos suspensos.

2. 2. Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados nos ensaios de flotação foram: sementes de *Moringa oleifera*, solução de NaCl 1M, floculante Tanfloc (fornecido pela Petrobras) e etanol 99,5% (para extração do óleo das sementes de Moringa).

2.3. Propriedades físico-químicas da água residual

Utilizou-se uma sonda multiparamétrica, modelo MP TROLL 9500 e um condutivímetro da marca Digimed, MD-31, para determinação das propriedades físico-químicas da água residual. Devido ao tempo transcorrido desde a coleta da água na ETE-Petrobras até o laboratório de Tecnologia Mineral e dos Materiais na UFRN, faz-se necessário uma re-dispersão desta água. Um volume de água (transportado em bombonas plásticas de 20 ou 50L) é transferido para um tanque de armazenamento, que possui um agitador que opera com uma rotação de aproximadamente 250 rpm e 4 defletores dispostos diametralmente a fim de garantir uma dispersão homogênea em todo o volume do tanque. Para as medidas com a sonda, a água produzida era agitada neste tanque, por um tempo aproximado de meia hora; após este tempo, retira-se uma alíquota de aproximadamente 2,0L, e promove-se nova agitação com agitador mecânico a 1000rpm durante 5 minutos. Em seguida procede-se a obtenção dos parâmetros com a sonda multiparamétrica.

2.4. Preparação dos diferentes floculantes a partir das sementes de *Moringa oleifera*

Foram preparados quatro tipos de floculantes a partir das sementes de *Moringa oleifera*:

Floculante 1: As sementes secas foram selecionadas, descascadas manualmente e em seguida misturadas à água destilada na proporção de 1g para 50 mL de água. Esta mistura foi batida em mixer por 5 minutos. A suspensão resultante foi filtrada em papel de filtro, onde o filtrado constitui o floculante de moringa em meio aquoso.

Floculante 2: As sementes secas foram selecionadas, descascadas manualmente e em seguida misturadas à solução de NaCl 1M na proporção de 1g para 50 mL de solução. Esta mistura foi batida em mixer por 5 minutos. A suspensão resultante foi filtrada em papel de filtro, onde o filtrado constitui o floculante de moringa em meio salino.

Floculante 3: Foi realizada a extração do óleo das sementes em extrator Soxhlet. A torta, que consiste no sólido isento do óleo das sementes, foi colocada para secar em estufa por 48 h. A seguir, 1g da torta foi misturada a 50 mL de solução de NaCl 1M. Esta mistura foi processada em mixer por 5 minutos. A suspensão resultante foi filtrada em papel de filtro. Nesta preparação utilizou-se uma torta cujo óleo das sementes havia sido recém-extraído em extrator Soxhlet.

Floculante 4: Preparada de maneira similar ao floculante 3, sendo que a torta utilizada para a preparação do floculante estava armazenada à temperatura ambiente por aproximadamente um mês. Todos quatro floculantes foram sempre preparados e utilizados no mesmo dia dos ensaios de flotação.

2.5- Extração do óleo das sementes de *Moringa oleifera*

A extração do óleo das sementes da *Moringa oleifera* foi realizada em extrator Soxhlet. As sementes de moringa foram trituradas em mixer, colocadas na estufa a 40°C, durante 5h, para a eliminação da umidade presente na amostra. A seguir transferem-se as sementes para o extrator Soxhlet na presença do solvente etanol a 99,5%. A extração é realizada a 120°C durante 7h, a fim de que ocorra a total extração do óleo presente nas sementes. Após a extração do óleo, o mesmo ficou em estufa por 48h a 40°C para evaporação do solvente e da água presente no extrato. A torta resultante do processo de extração também foi colocada para secar em estufa por 48 h a 40°C, sendo armazenada à temperatura ambiente para preparação da solução floculante a ser utilizada nos experimentos de flotação.

2.6. Experimentos no flotateste

Os experimentos de flotação foram realizados em um equipamento para flotação por ar dissolvido em escala de bancada SAT- 30BP da Aquaflot. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do flotateste. Antes da realização do experimento, a amostra era agitada com um agitador mecânico durante 5 minutos a 1000 rpm. Os seguintes parâmetros do processo foram fixos em todos os experimentos: mistura rápida - 03 minutos a 530 rpm; mistura lenta - 20 minutos a 90 rpm; pressão de saturação: 5 kgf/cm², taxa de recirculação: 20% e tempo de flotação: 10 minutos. A escolha destes parâmetros foi baseada em trabalhos realizados anteriormente [Lédo (2008) e Santana (2009)]. Nesta primeira etapa do trabalho com a FAD, variou-se a concentração de floculante para os dois tipos de floculantes considerados, sendo a eficiência do processo avaliada a partir de medidas de turbidez da água antes e após os experimentos de flocação/flotação.

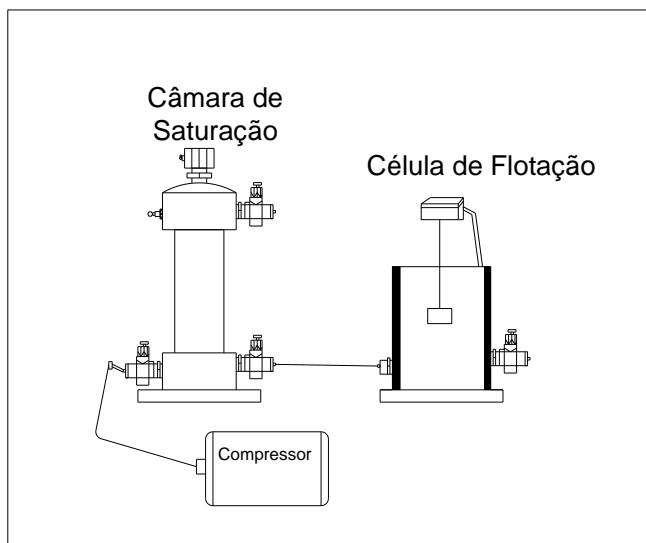


Figura 1- Esquema geral do flotateste.

2.6.1. Operação com o flotateste

A operação com o flotateste envolve etapas de flocação e flotação que serão descritas a seguir:

2.6.2. Saturação da água de recirculação com ar

A primeira etapa é a saturação da água de recirculação com ar. A câmara de saturação é cheia com água destilada; aciona-se o compressor para atingir a pressão desejada (5kgf/cm²) dentro da câmara, utilizando-se o manômetro e a válvula reguladora de pressão. Satura-se a água por no mínimo 20 minutos.

2.6.3. Ensaio de flocação e flotação

A célula de flotação é alimentada com 1,0 L da água residual a ser tratada, o floculante é adicionado nas concentrações pré-determinadas. Procede-se a homogeneização da mistura através de misturador a uma rotação de 530 rpm durante 03 minutos (mistura rápida); após este tempo, a rotação é reduzida para 90 rpm, e o tempo de flocação fixado em 20 minutos (mistura lenta) em todos os experimentos com a *Moringa oleifera*; nos experimentos realizados com o Tanfloc, o tempo de flocação foi fixado em 10 minutos (os flocos formados são maiores e se formam mais

rapidamente). Em seguida, a agitação é desligada, retira-se a haste do misturador e abre-se a válvula de saída de água saturada, para a admissão da água saturada com ar à taxa de recirculação prevista (20%). Terminada a recirculação, o tempo de flotação é cronometrado, sendo realizadas coleta e medida da turbidez da amostra clarificada após 10 minutos para todos os experimentos. A eficiência do processo foi avaliada a partir das medidas de turbidez da água antes e após os experimentos. Pode-se obter a remoção de turbidez na água tratada através da Equação 1.

$$\% \text{ Remoção de Turbidez} = (T_i - T_f) / T_i \times 100 \quad (1)$$

onde, T_i e T_f representam a turbidez inicial (antes do tratamento) e final (pós-tratamento) da água em NTU.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da água produzida

A água bruta utilizada nos ensaios de flotação foi caracterizada com a sonda multiparamétrica e apresentou as seguintes propriedades físico-químicas: turbidez inicial: 313,1 NTU; pH: 5,7; concentração de cloreto: 2960 ppm; nitrato: 13,5 ppm; condutividade: 4,13 $\mu\text{S}/\text{cm}$; TOG (Teor de Óleo e Graxas): 30,5 ppm.

3.2- Extração no Soxhlet

As extrações de óleo realizadas no Soxhlet apresentaram rendimentos que variaram de 26 a 33%, sendo coerentes com os valores encontrados na literatura.

3.3. Ensaios de Flotação utilizando floculantes obtidos a partir de sementes de *Moringa oleifera* em meios aquoso e salino

Com base em trabalhos realizados anteriormente [Okuda *et al.* (1999) e Santana (2009)] que sugerem que os floculantes obtidos em meio aquoso e meio salino apresentam naturezas diferentes, foram realizados experimentos de flotação com os dois tipos de floculantes obtidos a partir de Moringa. Foram estudadas diferentes concentrações (dosagens) destes floculantes e sua influência na eficiência do processo. Na Figura 2 são mostrados os resultados encontrados para os dois tipos de floculantes.

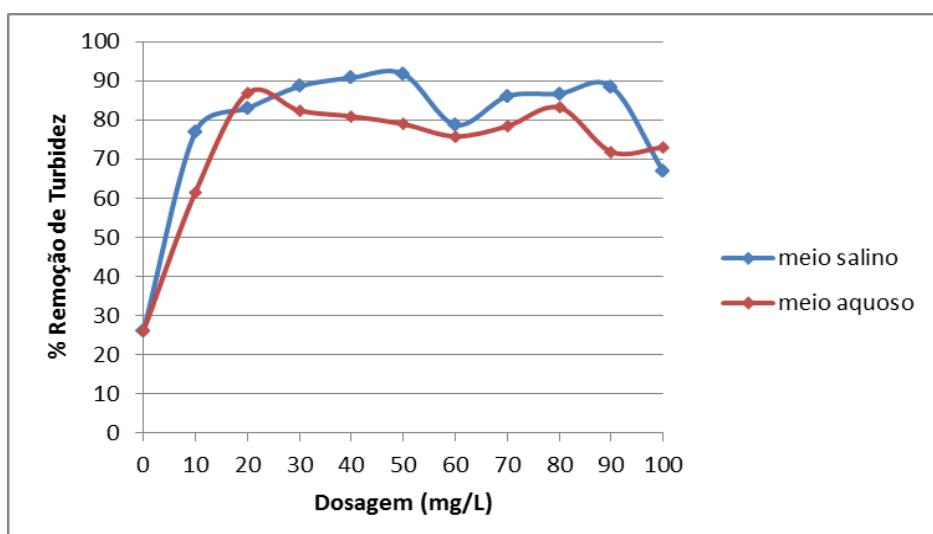


Figura 2- Relação entre as dosagens de dois diferentes floculantes obtidos a partir das sementes de *Moringa oleífera* e a remoção de turbidez (%).

Em meio aquoso observou-se nas dosagens que variam de 0 a 20 mg/L um aumento no percentual de remoção de turbidez com o aumento da dosagem, sendo que a maior remoção encontrada foi de 86,83%. Na faixa de dosagens de 30 a 80 mg/L, a eficiência variou de 75,81 a 83,18%, voltando a reduzir após esta dosagem. Em meio salino, verificou-se que o aumento na dosagem é acompanhado pelo aumento no percentual de remoção de turbidez, alcançando um máximo de 91,75% na dosagem de 50 mg/L. Com dosagens variando de 60 a 100 mg/L a eficiência variou de 66,83% a 88,49%. Comparando a eficiência dos dois tipos de floculantes, nestas condições experimentais, verifica-se que na flotação utilizando meio salino, é mais ampla a faixa de dosagens que apresentam um percentual de remoção acima da máxima encontrada no meio aquoso (86,83%). Como os melhores resultados foram obtidos utilizando-se o floculante em meio salino, optou-se por fazer os ensaios seguintes em meio salino.

3.4. Ensaios de Flotação utilizando floculantes obtidos a partir de sementes de *Moringa oleifera* após a retirada do óleo em extrator Soxhlet (floculantes 3 e 4).

Nesta etapa avaliou-se o desempenho da flotação utilizando diferentes dosagens dos floculantes 3 e 4 (Floculante 3: preparado a partir de torta recém-extraído o óleo; floculante 4: preparado a partir de torta armazenada por aproximadamente um mês).

Foram estudadas diferentes dosagens destes floculantes e sua influência na eficiência do processo. Na Figura 3 são mostrados os resultados encontrados para os dois tipos de floculantes.

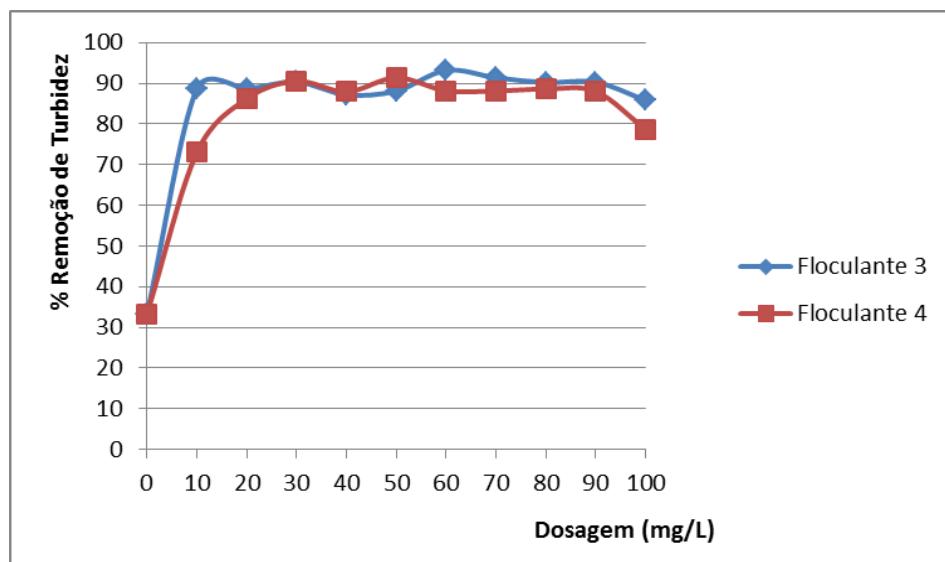


Figura 3- Relação das dosagens de diferentes floculantes obtidos a partir das sementes de *Moringa oleifera* e remoção de turbidez (%).

Os resultados obtidos mostraram que elevadas eficiências de remoção de turbidez, foram encontradas para diferentes formas de preparação dos floculantes de Moringa alcançando eficiências máximas de 93,19% na dosagem de 60 mg/L (floculante 3) e 91,36% na dosagem de 50 mg/L (floculante 4). Verificou-se também que os mesmos apresentaram comportamento semelhante, como mostrado na Figura 3, sinalizando que a torta de moringa pode ser armazenada sem perder as suas propriedades floculantes, o que pode ser vantajoso para operações em sistemas

de grande porte. Os resultados confirmam que as sementes da Moringa não perdem sua atividade floculante após a extração do óleo.

3.5. Ensaios de Flotação utilizando floculante comercial fornecido pela Petrobras (Tanfloc)

Realizaram-se ensaios com o floculante comercial Tanfloc fornecido pela Petrobras. Os resultados de remoção de turbidez para este floculante são apresentados na Figura 4. Verifica-se que o aumento na dosagem é acompanhado pelo aumento no percentual de remoção de turbidez, alcançando um máximo de 95,74% na dosagem de 100 mg/L. Observa-se que com dosagens acima de 50 mg/L a eficiência de remoção de turbidez é superior a 90%.

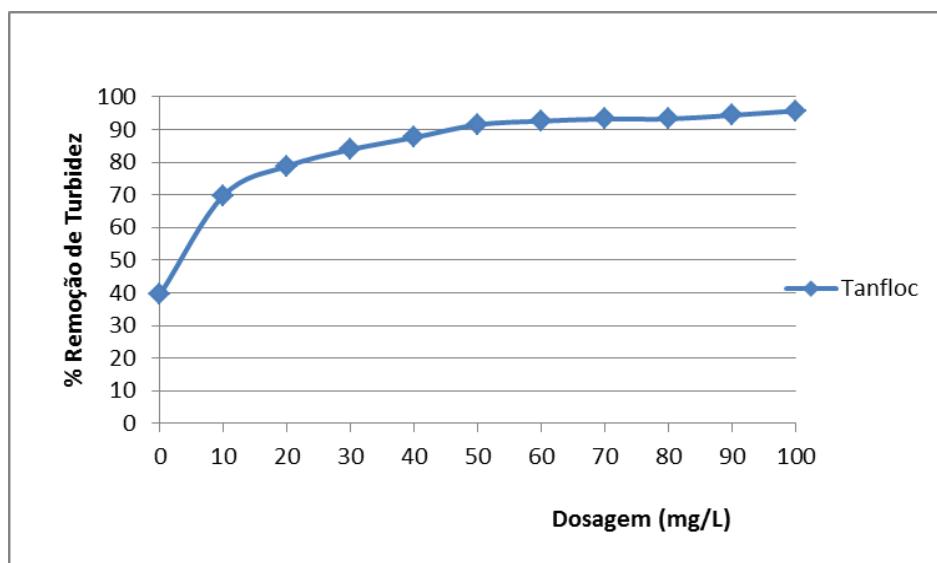


Figura 4- Remoção de turbidez (%) em função da dosagem de Tanfloc.

6. CONCLUSÕES

A técnica combinada flocação/flotação apresenta resultados satisfatórios para melhorar a qualidade da água objetivando o seu reuso. A indústria tem interesse na re-utilização da água produzida para gerar vapor d'água que pode ser injetado nos poços de produção para aumentar a produtividade destes poços. Nas condições experimentais estudadas verificou-se que o floculante não-convencional em meio salino apresentou maior faixa de dosagens com eficiência acima da máxima encontrada para o floculante em meio aquoso (86,83%), alcançando eficiências de até 91,75%. Em relação à comparação dos floculantes preparados após extração do óleo das sementes de *Moringa oleifera*, verificou-se que ambos apresentaram comportamento semelhante, alcançando valores de remoção de turbidez de até 93%. Os resultados encontrados mostraram que os floculantes preparados de diferentes formas a partir das sementes de *Moringa oleífera* são efetivos na técnica combinada flocação/flotação. Os resultados encontrados para o Tanfloc também se apresentaram satisfatórios, como esperado. Conclui-se que os floculantes não-convencionais podem se apresentar como alternativa àqueles comerciais representando ganhos do ponto de vista ambiental.

7. REFERÊNCIAS

- CASTRO, F.J.F e SILVA, F.J.A (2004). *Moringa oleifera* na melhoria da qualidade de efluentes de UASB e de lagoa de maturação - Remoção de cor e turbidez. In: *Anais do XI Silubesa-Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal/RN, 2004.
- GHEBREMICHAEL, K.A., et al. (2005). A simple purification and activity assay of the coagulant protein from *Moringa oleifera* seed. *Water Research* v.39, p.2338-2344, 2005.
- LÉDO, P.G.S. (2008). Flotação por ar dissolvido na clarificação de águas com baixa turbidez utilizando sulfato de alumínio e sementes de *Moringa oleifera* como floculantes. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 2008.
- LOPES, A. S. e SILVA, F.J.A. Tratamento de efluente de tanque de piscicultura com *Moringa oleifera*. In: *Anais do XI Silubesa-Simpósio Luso-brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Natal/RN, 2004.
- NDABIGENGESERE A.; NARASIAH, K.S.; TALBOT, B.G (1995). Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. *Wat.Sci.Tech.* v.29, n.2, p. 703-710, 1995.
- NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, K.S. (1998). Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Water Research*, v.32, n.03, p.781-791, 1998.
- OKUDA, T. et al. (2001). Isolation and Characterization of Coagulant Extracted from *Moringa oleifera* Seed by Salt Solution. *Water Research*, v. 35, n.2, p.405-410, 2001.
- SANTANA, C.S. (2009). Tratamento de água produzida através do processo de flotação utilizando a *Moringa oleifera Lam* como floculante natural. Dissertação de Mestrado, Núcleo de Pós-graduação em Engenharia Química, UFS, 2009.