

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM MISTURADOR-DECANTADOR MODIFICADO.

AUTORES:

A.K.C de Oliveira, J.B.A Paulo, E.M.B.D de Sousa

INSTITUIÇÃO:

UFRN- Universidade Federal do Rio Grande do Norte -Departamento de Engenharia Química/
/Centro de Tecnologia/Base de Pesquisa em Tecnologia Mineral.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO ATRAVÉS DE EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO COM MISTURADOR-DECANTADOR MODIFICADO

Abstract

The produced wastewaters generated in the activities of exploration and production of oil and gas are complex mixtures of formation water with organic and inorganic substances which can be dispersed or dissolved into water. Usually those wastewaters have contaminants as crude oil and heavy metals with concentrations above the tolerable levels establish by the actual environmental legislation (< 20 ppm for crude oil, $< 0,033\text{mg/L}$ for Pb, $< 0,01\text{mg/L}$ for Cd, $< 0,025\text{mg/L}$ for Ni, according to Res. CONAMA nº 357/2005). This work associates the operation of liquid-liquid extraction with a modified mixer-settler (MDIF) envisaging the treatment of a real sample of produced wastewater of the oil industry. The good results of efficiency of extraction showed that is possible to remove simultaneously oil and heavy metals as Cd, Pb and Ni from this wastewater by using liquid-liquid extraction coupled with the MDIF technology.

Introdução

Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de água de formação com substâncias orgânicas e inorgânicas, suspensas e dissolvidas. Entre os contaminantes presentes na água de produção 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 presentes em efluentes de descarte utilizando-se 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 simultânea de petróleo bruto e metais 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 petróleo encontrados nos trabalhos de Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002 e 2006 referentes à maquete de laboratório do MDIF, além da solubilidade do petróleo 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 petróleo e metais pesados no MDIF.

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 petróleo 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

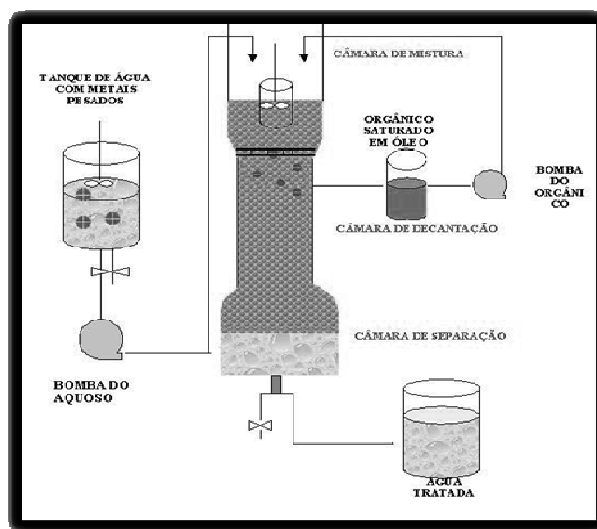


Figura 1 – Esquema geral de operação com o MDIF.

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 adentrando 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 uma 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 leito 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 petróleo e extração dos metais pesados chumbo, cádmio. A análise qualitativa e quantitativa dos metais foi realizada em equipamento ICP, analisando-se a fase aquosa na entrada e na saída do equipamento. No caso da análise de petróleo, 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 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.

Resultados e Discussão

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

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

onde,

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

Para obtenção das concentrações de óleo bruto na água de entrada e saída do aparelho foi utilizada a técnica de absorção de radiação na região do Infravermelho, para determinação do TOG. A obtenção das concentrações de metais na água de entrada e saída do aparelho foi feita através da técnica de ICP-OES, ou seja, Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivo acoplado.

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. A Tabela I apresenta a composição

química do óleo de coco objeto do presente estudo bem como a comparação com outras composições apresentadas na literatura.

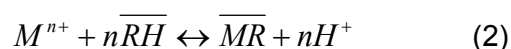
Tabela I – Comparação entre a composição atual do óleo de coco “in natura” com trabalhos anteriores (literatura).

Ácidos graxos (%)	KEENAN E KREVALIS apud Santana (2007)	SANTANA (2007)	Presente trabalho
Capróico	0-1	0,3	0,34
Caprílico	5-10	4,8	4,99
Cáprico	5-10	4,2	4,22
Láurico	43-53	41,3	40,48
Mirístico	15-21	20,6	19,41
Palmítico	7-11	12,4	11,29
Esteárico	2-4	2,8	2,47
Oléico	6-8	10,0	10,96
Linoléico	1-3	3,7	5,93

Fonte: Oliveira, 2009.

Observa-se na Tab. I que o óleo de coco “in natura” apresenta porcentagens de ácidos graxos compatíveis com as porcentagens obtidas em literatura. O ácido láurico é o principal componente, apresentando uma porcentagem de 40,48%. O fato de existir quase a metade de ácido láurico na composição do óleo de coco pode indicar que a complexação do metal que está na forma ionizada na água produzida pode ser atribuída a este tipo de ácido. 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 , Mn^{+} , com um ácido orgânico RH , pode ser representada pela Eq. 1. 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^{+}). Para o presente estudo manteve-se o pH natural da fase aquosa que está compreendido entre 7 e 7,5.



A Tabela II resume as condições operacionais estudadas e mostra a eficiência de separação do petróleo e extração dos metais Cd, Pb e Ni quando se promove o tratamento da água produzida objetivando a retirada simultânea destes contaminantes. 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 petróleo.

A boa eficiência para separação do petróleo 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 petróleo. Para outros, caso dos ensaios 19 e 8, por exemplo, pode-se ter uma considerável eficiência de separação de petróleo (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 petróleo, deve-se procurar uma condição operacional favorável à remoção de ambos contaminantes.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

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 petróleo e metais pesados. Nesses ensaios, trabalhou-se com uma média a alta agitação (700 – 1100rpm), concentração alta de extratante (0,7 em sua maioria), vazões de média a alta (57 – 71L/h) e relações O/O+A (1/3, na sua maioria). 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 (petróleo) e extração (cádmio, chumbo e níquel)

Nº Ensaio	Agitação (rpm)	Conc.Extratante (% base volum. em QAV)	Vazão (L/h)	Relação O/O+A(v:v)	Eficiência de Separação (%)			
					Cd	Pb	Ni	Petróleo
12	900	0,4	85	2/5	82,3	78,9	65,6	77,8
19	700	0,1	71	1/3	42,6	35,5	20,0	70,8
8	500	1,0	85	2/5	42,4	35,5	38,3	69,0
2	500	0,4	57	2/5	79,9	75,9	62,5	65,7
1	500	0,4	57	1/5	72,7	64,5	55,0	79,3
28 (C)	700	0,7	71	1/3	72,0	66,5	56,7	78,7
18	1100	0,7	71	1/3	83,6	77,0	65,0	84,0
13	900	1,0	57	1/5	96,0	84,6	100,0	65,5
27 (C)	700	0,7	71	1/3	96,8	83,9	100,0	82,8
5	500	1,0	57	1/5	96,9	81,2	67,9	80,4
4	500	0,4	85	2/5	96,7	77,4	100,0	82,4
31 (C)	700	0,7	71	1/3	96,9	82,2	56,4	83,4
3	500	0,4	85	1/5	95,7	75,7	70,5	68,6
7	500	1,0	85	1/5	97,1	87,3	85,9	86,1
29 (C)	700	0,7	71	1/3	95,0	75,3	100	82,4

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

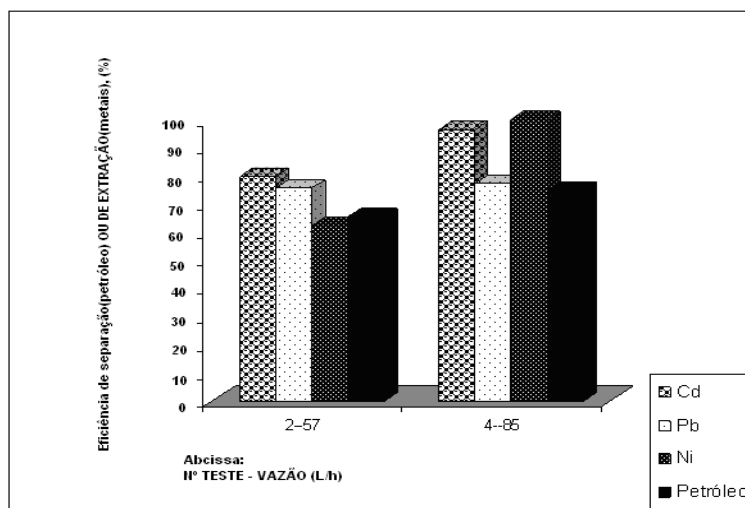


Figura 2 – Eficiência de separação (petróleo) ou de extração (metais) em função da vazão de água contaminada.

A Figura 2 apresenta a eficiência de separação (petróleo) 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 petróleo 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 petróleo, não dependendo de reação química 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).

Conclusões

Os resultados dos experimentos mostraram que é possível remover simultaneamente petróleo e metais pesados como cádmio, chumbo e níquel de águas residuais da indústria do petróleo utilizando a tecnologia MDIF 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 à 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, segundo a seguinte ordem $Cd > Pb > Ni$. Esta ordem de extração prevaleceu para qualquer concentração de extratante avaliada (0,1 ou 0,7 % 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.

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.

Referências Bibliográficas

CHIAVENATO, 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) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 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) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 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) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 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) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 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) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.

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, nº 2, p 247-260. 2007.