

DESESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES VISANDO O USO DE ADSORVENTE PARA REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEO EM ÁGUA

E. M. Schons¹, J. Martins²

1 – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – Universidade Federal de Ouro Preto.
Campus Universitário, s/n - CEP 35.400-000 – Ouro Preto/MG
E-mail: eschons@yahoo.com.br

2 – Departamento de Engenharia de Minas – Universidade Federal de Ouro Preto. Campus
Universitário, s/n - CEP 35.400-000 – Ouro Preto/MG
E-mail: jadermar@terra.com.br

RESUMO

Um dos grandes problemas das indústrias minero-metalúrgicas está relacionado ao descarte de efluentes oleosos provenientes de diversas etapas dos processos industriais, gerando emulsões óleo-água. Essas emulsões são estabilizadas por agentes tensoativos, principalmente sabões e detergentes sintéticos, que se interpõem entre as fases dispersa e contínua, retardando, assim, a sua separação. Neste trabalho pretende-se avaliar a eficiência de três métodos para a retirada do óleo dessas emulsões. O primeiro método consiste na tentativa da quebra da estabilidade da emulsão (separando as fases) e a posterior utilização de materiais com ação adsorvente (no caso a vermiculita hidrofóbica, um argilomineral que após tratamento térmico e químico adquire características que a tornam um bom adsorvente de compostos orgânicos). O segundo será a extração líquido-líquido, que, por agitação da emulsão com outro solvente imiscível ao solvente da emulsão, permite isolar o óleo. O terceiro método a ser avaliado será a flotação por ar dissolvido (FAD), que por redução brusca de pressão gera microbolhas de ar no meio líquido, que coletam o óleo e o removem da emulsão. Dessa forma, pretende-se propor novos métodos de recuperação de águas emulsionadas que sejam eficientes e economicamente mais viáveis, visando substituir os métodos convencionais de tratamento desses rejeitos.

PALAVRAS-CHAVE: emulsões óleo-água; vermiculita; tratamento de efluentes; extração por solvente; flotação por ar dissolvido.

ABSTRACT

One great problem in the mineral industry is concerned to the disposition of oil effluents, due to formation of emulsions, during the different steps of the ore processing. Various types of soaps and detergents are used in the process, making the emulsions very stable. This work makes a comparison over three ways to withdraw the oil from the emulsions. The first process will be to make the emulsion unstable and to use hydrophobic vermiculite as a sorbent for the oil. The second will be to use solvent extraction as a mean to separate the oil from water. The third one will be to use flotation by air dissolved. It will be evaluated which one is more efficient.

Key-words: emulsion oil-in-water; vermiculite; treatment of effluent; solvent extraction; flotation by air dissolved.

1. INTRODUÇÃO

A água é um dos principais recursos para a manutenção da vida. Constituinte essencial para os seres vivos, deve estar disponível em quantidade e qualidade apropriadas. O crescente avanço da poluição no mundo preocupa a população, os órgãos de controle ambiental e a indústria em geral.

Entre os principais poluentes que podem causar degradação ao meio ambiente estão o petróleo e seus derivados que, quando em contato com a água, geram as emulsões. Esses contaminantes, quando presentes na água, são de difícil remoção, mesmo em pequenas quantidades, podendo ocasionar problemas estéticos e prejuízos à vida aquática. Eles são estáveis à luz, ao calor e de difícil biodegradação, além de impedirem as trocas gasosas entre o ar e a água.

Segundo Oliveira (1995), pode-se classificar a presença de óleo em solução aquosa sob quatro formas distintas: livre, disperso, emulsificado e solubilizado. O óleo livre representa as dispersões grosseiras constituídas por gotas com diâmetro superior a 150 μm . Este tipo de dispersão é facilmente removida por meio de processos convencionais de separação gravitacional. O óleo disperso, normalmente com diâmetros de gota entre 50 e 150 μm , também pode ser removido por processos gravitacionais. Contudo, a eficiência de separação neste caso dependerá essencialmente da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença ou não de agentes estabilizantes. No caso do óleo emulsificado, o diâmetro das gotas situa-se abaixo de 50 μm , o que dificulta a sua separação por meios gravitacionais. Geralmente, o tratamento de óleo emulsificado requer a utilização de processos mais sofisticados tais como, a centrifugação ou a flotação, associados ao emprego de produtos químicos. Finalmente, o óleo pode também estar solubilizado na água sendo extremamente difícil a sua remoção, requerendo o uso de processos químicos especiais tais como, a extração com solventes, e/ou o emprego do tratamento biológico.

Uma emulsão é definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (Shaw, 1975). Quando o óleo é a fase dispersa, tem-se uma emulsão de óleo em água (O/A) e, quando o meio disperso é a água tem-se uma emulsão de água em óleo (A/O).

O tipo de emulsão é de fácil identificação, através de métodos físicos e químicos, como mostra a Tabela I.

Tabela I - Métodos para identificar o tipo de emulsão. Machado (2002)

Método	Emulsão O/A	Emulsão A/O
Visual	Textura cremosa	Textura gordurosa
Corantes	Corantes inorgânicos tingem a emulsão	Corantes orgânicos tingem a emulsão
Condutividade	Condutividade elétrica bem mais elevada	Condutividade elétrica a depender do potencial elétrico aplicado
Miscibilidade	A emulsão se mistura facilmente com um líquido miscível no meio de dispersão (dispersante)	

Em condições de equilíbrio, o óleo puro é imiscível na água pura, e não ocorre a formação de emulsões, ficando apenas óleo livre em suspensão na água. Para que exista uma emulsão faz-se necessário que ocorra uma dispersão mecânica do óleo na água e vice-versa, com a introdução de minúsculas gotículas de uma fase no interior da outra.

Uma das propriedades físicas mais importantes das emulsões é a sua estabilidade, favorecida pela tensão interfacial baixa, filme interfacial mecanicamente forte, repulsão das duplas camadas elétricas, volume relativamente pequeno da fase dispersa, gotículas pequenas e viscosidade elevada. A estabilidade de uma emulsão é a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante certo período de tempo.

O agente químico que estabiliza as emulsões possui estrutura anfipática – suas moléculas devem possuir uma parte hidrofóbica, ou seja, uma região apolar que apresenta repulsão pela água e atração pelo óleo e uma parte hidrofílica, região polar que apresenta atração pela água e repulsão pelo óleo – originando uma emulsão estável. Esses compostos são chamados de agentes surfatantes e consistem de moléculas orgânicas com longas cadeias hidrocarbônicas (parte apolar que irá se ligar ao óleo) e uma parte iônica hidrofílica (que se liga à água). Dentre os surfatantes mais comuns estão os sabões e detergentes.

Segundo Souza (2003), os agentes emulsionantes atuam na formação de emulsões através de três mecanismos:

- redução da tensão interfacial – estabilização termodinâmica;
- formação de um filme rígido interfacial que serve como barreira para coalescência;
- formação de uma dupla camada elétrica que serve como barreira contra a aproximação dos glóbulos.

A desestabilização da emulsão é feita através de um tratamento químico da água oleosa contendo o óleo emulsionado, mediante a adição de eletrólitos capazes de deslocar os surfatantes da interface água-óleo. Esses eletrólitos atuam na

diminuição da dupla camada elétrica (DCE), anulando a repulsão existente entre as gotículas. Dessa forma, as gotículas de óleo presentes no meio se aproximam umas das outras e ocorre a coalescência para formar gotículas maiores, separando-se da fase aquosa e surgindo como óleo livre, tornando sua separação possível por processos gravitacionais ou utilizando-se um material adsorvente.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As operações mineiras e metalúrgicas manuseiam volumes enormes de água, sólidos, óleos (emulsionados ou não), gases, elementos com propriedades radioativas, entre outros (RUBIO *et al.*, 2002).

Nesse trabalho, inicialmente as emulsões serão sintetizadas em laboratório, para adequação dos métodos de extração do óleo da água e posteriormente, pretende-se utilizar um efluente de processos mineiros e metalúrgicos que contenham emulsões estabilizadas.

As emulsões serão preparadas utilizando-se ácido oléico. Na flotação de minérios, o ácido oléico é utilizado como um coletor, cuja função principal é alterar a superfície do mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico. Este processo ocorre pela adsorção dos íons do coletor na superfície do mineral reduzindo a camada hidratada e tornando possível a formação do contato entre a bolha de ar e o mineral (PERES, 2003).

Industrialmente usam-se óleos naturais, como por exemplo, o *tall oil* (que é um subproduto da fabricação do papel), óleo de arroz, óleo de mamona e óleos comestíveis brutos. O principal constituinte do *tall oil* é o ácido oléico (RUBIO *et al.*, 2002).

Serão avaliados três métodos para remoção do óleo: extração por solventes, flotação por ar dissolvido e posterior adsorção com material adsorvente, no caso a vermiculita ativada.

A vermiculita hidrofóbica é basicamente um argilomineral que, após tratamento térmico, adquire características adsorventes de hidrocarbonetos.

2.1 Preparo da emulsão

Preparou-se uma emulsão, contendo aproximadamente 1% de ácido oléico comercial, que foi agitada por 30 minutos. Como estabilizante utilizou-se oleato de sódio. Em seguida, a emulsão foi mantida em repouso, para verificação de sua estabilidade. Durante o período de repouso, realizaram-se medidas de turbidez, utilizando-se um turbidímetro portátil, marca Alfakit, modelo Plus v 1.25.

2.2 Caracterização da emulsão

O tipo de emulsão óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), em função da fase dispersa e contínua, pode ser determinado através do método de ensaio do corante. Em uma pequena quantidade de emulsão se adiciona um corante que seja hidrossolúvel e agita-se com um bastão de vidro. Se a fase dispersa colorir de maneira uniforme, a emulsão formada é do tipo óleo em água O/A.

2.3 Desestabilização da emulsão

Após o preparo de emulsões estáveis pretende-se utilizar diferentes eletrólitos para promover sua desestabilização, verificando a eficiência de cada eletrólito e a melhor relação custo benefício, aumentando a eficiência de separação do óleo, podendo-se recircular a água em diferentes processos industriais.

2.4 Etapa de extração por solventes

O método de extração por solventes consiste em se fazer passar a emulsão por um equipamento contendo pequenos grânulos hidrofobizados e uma quantidade de solvente orgânico. Uma coalescência tipo gotícula-gotícula de óleo pode acontecer resultando em um aumento na velocidade de separação do óleo da água. Por ação da gravidade, as gotículas de óleo percorrem todo o leito orgânico até chegar à câmara de separação, onde entra em contato com material adsorvente, no caso a vermiculita hidrofóbica.

2.5 Etapa de flotação por ar dissolvido

A flotação é uma técnica de separação de partículas, agregados ou gotículas de óleos, via adesão de bolhas às partículas. O processo de flotação por ar dissolvido é caracterizado pela geração e introdução de microbolhas de ar no meio líquido, por redução brusca de pressão. O processo é realizado a partir da saturação do ar na água. Dentre as várias formas de contatar o ar com água, o mais utilizado é o saturador onde o ar com a água passa por um empacotamento de anéis, sob uma pressão de 4 a 5 atm. Esse empacotamento aumenta a superfície de contato e a pressão permite que ocorra a saturação. A água saturada com ar é injetada na cuba de flotação através de uma válvula tipo agulha, onde a variação brusca de pressão faz com que o ar retorne a forma gasosa, formando bolhas minúsculas, que aderem às partículas. Essa união partícula-bolha apresenta uma densidade menor do que o meio aquoso, fazendo com que ocorra a flotação (Edzwald, 1995).

As bolhas, por sua natureza hidrofóbica, se aderem às gotículas de óleo de forma firme e estável. Com isso, há a formação de um sistema óleo-gás com densidade muito inferior à da água, fazendo com que o sistema óleo-gás formado se desloque para a superfície do líquido com muito mais rapidez e eficiência, onde se acumula e de onde pode ser removido com facilidade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após o preparo das emulsões, as mesmas foram deixadas em repouso e realizaram-se as medidas de turbidez em função do tempo de repouso.

Utilizando-se 1% de ácido oléico e 10 mL de estabilizante, variou-se os tempos de agitação das emulsões com o objetivo de verificar o tempo mais adequado de agitação. Os resultados encontrados para as medidas de turbidez estão apresentados na Tabela II.

Tabela II – Medidas de turbidez para a emulsão em função do tempo de repouso.

Tempo de repouso (min)	Turbidez (NTU)					
	5	10	15	20	25	30
5	76,54	165,92	72,75	417,96	184,04	683,82
10	69,37	146,99	46,44	429,08	148,15	653,94
15	65,25	150,96	44,38	448,29	133,87	653,71
30	50,57	133,13	24,25	438,31	139,09	668,79
60	53,43	132,33	32,34	491,40	121,95	717,01
90	51,31	151,02	24,42	484,64	121,55	802,10
120	37,44	134,56	27,18	494,16	141,61	858,87
Varição relativa	0,51	0,20	0,67	0,15	0,34	0,24
Tempo de agitação (min)	5	10	15	20	25	30

A Figura 1 apresenta as curvas de turbidez em função dos tempos de repouso, variando-se os tempos de agitação na síntese das emulsões. Nota-se que a menor variação relativa ocorre para 20 minutos de agitação embora, visualmente, a emulsão que se apresentava mais estável foi a de 30 minutos de agitação.

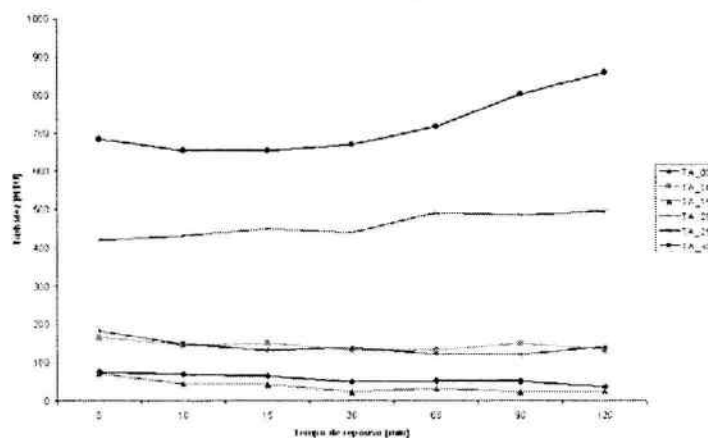


Figura 1 – Turbidez em função do tempo de repouso da emulsão, variando-se os tempos de agitação no preparo das emulsões.

O gráfico acima demonstra que as curvas de mesmo tempo de repouso têm comportamentos similares umas às outras, embora os valores de turbidez variem consideravelmente. Nota-se ainda que para valores maiores no tempo de agitação foram encontrados maiores valores de turbidez, para os mesmos tempos de repouso. Contudo, duas anomalias foram verificadas, para os tempos de agitação de 15 e de 25 minutos, que podem representar estados meta-estáveis (mínimos locais) para a turbidez da emulsão. No entanto, mais estudos devem ser realizados para verificar se esses mínimos ocorrem para outros tempos de repouso.

Em seguida, variou-se a quantidade de ácido oléico para se determinar qual a dosagem máxima que poderia ser utilizada em função da faixa de leitura do turbidímetro. A Tabela III apresenta os resultados obtidos para as medidas de turbidez, mantendo-se a dosagem de estabilizante em 10 mL e tempo de agitação de 30 minutos.

Tabela III – Medidas de turbidez para as emulsões em função da variação da dosagem de ácido oléico.

Tempo de repouso (min)	Turbidez (NTU)		
	5	593,80	683,82
10	591,45	653,94	Fora de escala
15	593,51	653,71	Fora de escala
30	606,70	668,79	Fora de escala
60	421,74	717,01	Fora de escala
Dosagem de ácido oléico (%)	0,2	0,5	1

A Figura 2 apresenta as curvas de turbidez em função dos tempos de repouso, variando-se a dosagem do ácido oléico.

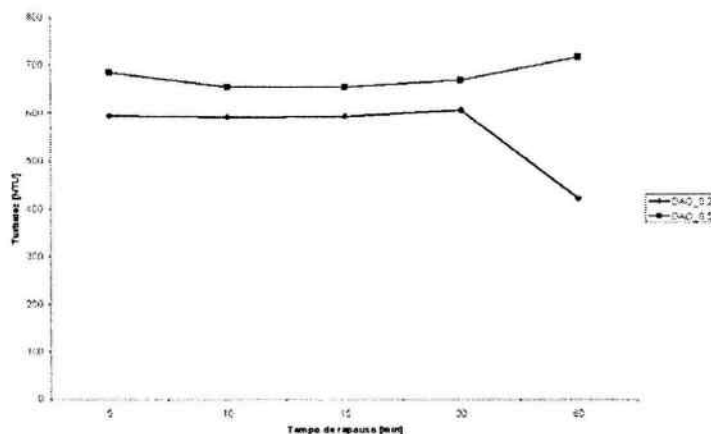


Figura 2 – Turbidez das emulsões em função do tempo de repouso, variando-se a dosagem de ácido oléico.

Para dosagem de ácido oléico de 1%, os valores da turbidez eram maiores do que a faixa de leitura do aparelho utilizado (0 a 1000 NTU). Das análises realizadas, verificou-se que quanto maior a dosagem de ácido oléico, maiores são os valores de turbidez para as emulsões.

Variou-se a dosagem de estabilizante para se verificar a dosagem que geraria uma emulsão mais estável. A Tabela IV mostra os resultados obtidos para as medidas de turbidez, mantendo-se a dosagem de ácido oléico em 0,5% e tempo de agitação de 30 minutos.

A Figura 3 apresenta as curvas de turbidez em função das dosagens de estabilizante utilizadas, mantendo-se sua concentração constante e para o mesmo tempo de agitação da emulsão (30 minutos).

A emulsão preparada com dosagem maior de estabilizante apresentou-se mais estável, tanto visualmente quanto nas medidas de turbidez.

Para a determinação do tipo de emulsão utilizou-se um corante alimentício de coloração amarela. Houve a completa coloração da fase dispersante, caracterizando a emulsão como sendo do tipo de óleo em água (O/A).

Tabela IV – Medidas de turbidez para a emulsão em função do tempo de repouso.

Tempo de repouso (min)	Turbidez (NTU)	
	10	20
5	683,82	669,02
10	653,94	681,98
15	653,71	687,54
30	668,79	720,22
60	717,01	780,19
90	802,10	795,27
120	858,87	822,50
Dosagem de estabilizante (%)	10	20

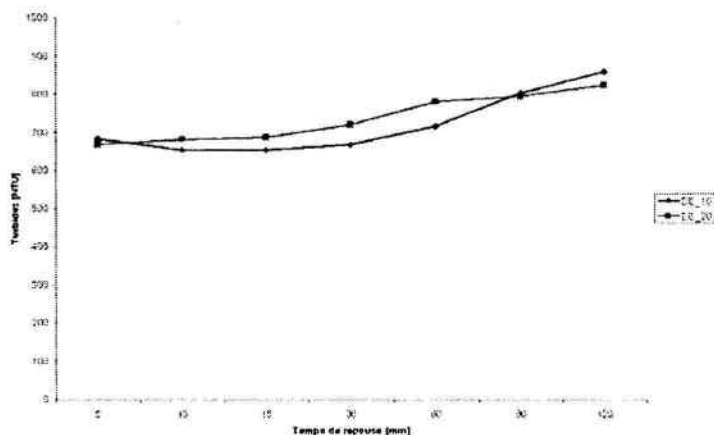


Figura 3 – Turbidez em função do tempo de repouso, variando-se a dosagem de estabilizante.

4. CONCLUSÃO

As etapas iniciais de preparo das emulsões e verificação de sua estabilidade forneceram informações quanto à dosagem dos reagentes a serem empregados. Pretende-se estipular as condições mais favoráveis à síntese de emulsões estáveis do tipo óleo em água (O/A) para posteriormente desestabilizá-las com o auxílio de eletrólitos. Ainda além, pretende-se verificar a eficácia dos métodos supracitados na separação do óleo presente na água, visando seu reaproveitamento. Ressalta-se que, até o presente momento, não foram realizados testes de separação do óleo da água, de tal forma que essa será a próxima etapa a ser realizada em trabalhos futuros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brandão, P. C. Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, em efluentes. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- Edzwald, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. *Water Science Technic*, 31, p.1-23, 1995.
- Feng, D.; Aldrich, C. Removal of diesel from aqueous emulsions by flotation. *Stellenbosch, S Afr*, 2000.
- Grim, R. E. *Clay mineralogy*. 2ª Ed. New York: McGraw-Hill, p. 596, 1968.
- Gu, X.; Chiang, S-H. A novel flotation column for oily water cleanup. *Elsevier Science Ltda*. Vol 16, p. 193-203, 1999.
- Martins, J. Adsorção de óleo em água com vermiculita hidrofobizada. In: XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos, 1993, Ouro Preto. Anais do XXI Encontro Nacional sobre Escoamento em Meios Porosos. Ouro Preto, 1993.
- Martins, J. Processo aperfeiçoado de hidrofobização de vermiculita expandida. BR nº PI 900405. 8 ago.1990, 25 fev. 1992.

Martins, J. Vermiculite and its role on environmental protection. Technical Workshop on Natural Sorbents for Environmental Protection. UNIDO- Czechoslovakia Joint Programme, Pilsen, 1991.

Martins, J.; Fernandes, R. Hydrophobic Expanded Vermiculite as a Cleaning Agent for Contaminated Waters. *Water Science and Technology*. v. 26, n. 9 -11, p. 2297-2299, 1992.

Melo, M. V.; Sant'anna, G. L. Jr.; Massarani, G. Flotation techniques for oily water treatment. Programa de Engenharia Química/COPPE/UF RJ, Rio de Janeiro, Brazil, 2003.

Myers, D. Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications. 2ª Edição. New York: Wiley-VCH, p. 501, 1999.

Peres, A.E.C. Flotação. Notas de aula da disciplina Flotação da Pós Graduação em Engenharia Mineral. Departamento de Engenharia de Minas/UFOP, Ouro Preto, 2003.

Rabockai, T. Físico-química das superfícies, OEA. Washington: p. 128, 1979.

Rubio, J.; Tessele, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In: LUZ, A.B. et al. (Ed.). Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: CETEM, p. 639 -700, 2002.

Silveira, D. M. Adsorção de um ácido graxo utilizado na flotação por vermiculita hidrofóbica. Dissertação de mestrado em Engenharia Mineral. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

Wills, B.A. Mineral processing technology. 5. ed. New York: Pergamon Press, p. 855, 1992.