

TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO UTILIZANDO FLOCULANTE NÃO-CONVENCIONAL E FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

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

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte. jbosco@eq.ufrn.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte. patiledo@eq.ufrn.br

³ Universidade Federal do Rio Grande do Norte. elisa@eq.ufrn.br

⁴ Universidade Federal do Rio Grande do Norte. henrique.saulo@bol.com.br

⁵ Universidade Federal do Rio Grande do Norte. emybatista_eq@hotmail.com

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. No que se refere ao tratamento de águas residuais para retirada do óleo finamente disperso e sólidos suspensos, utiliza-se a floculação na etapa de pré-tratamento. 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 floculação/flotação comparável com o uso de ambos floculantes (cerca de 95%), entretanto a concentração necessária de floculante não-convencional apresentou uma diminuição em relação à concentração necessária do floculante comercial. Este fato representa um ganho econômico importante face ao grande volume de água residual a ser tratado.

PALAVRAS-CHAVE: efluentes aquosos da indústria do petróleo; floculantes não convencionais; flotação por ar dissolvido.

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. The treatment of those wastewaters for removal of finely dispersed oil and suspended solids requires a flocculation pretreatment. This paper presents the results of bench tests combining flocculation/flotation for treat wastewater from oil industry. We compare the efficiency of removal of dispersed oil by dissolved air flotation when using non-conventional flocculant produced from *Moringa oleifera* seed, with that concerning the use of a commercial flocculant. It was obtained a flocculation/flotation efficiency comparable when using both flocculants (about 95%), however the concentration required for non-conventional flocculant presented a decrease relative to the concentration of the commercial one. This fact represents a major economic gain in view of the large volume of wastewater to be treated.

KEYWORDS: aqueous effluents from the oil industry; non-conventional flocculants; air dissolved flotation.

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 coloides 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; NARASIAH, 1998).

Foram realizados estudos preliminares do desempenho da flotação por ar dissolvido-FAD em um equipamento de bancada, flotateste, utilizando sementes de *Moringa oleifera* como floculantes e um floculante fornecido pela Petrobrás, 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 água óleo (SAO).

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 para 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 foi o floculante de moringa em meio aquoso.

Floculante 2: As sementes secas foram selecionadas, descascadas manualmente e em seguida misturadas a 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 foi 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 batida 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 a temperatura ambiente por aproximadamente um mês. Todos os 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 flocculante 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 aquafлот. 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 flocculante para os dois tipos de flocculantes considerados, sendo a eficiência do processo avaliada a partir de medidas e turbidez da água antes e após os experimentos.

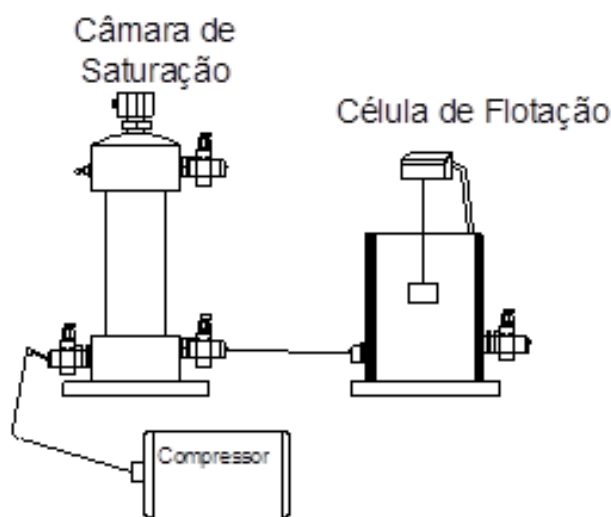


Figura 1. Esquema geral do flotateste.

2.6.1. Operação com o flotateste

A operação com o flotateste envolve etapas de coagulação, floculação 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 coagulação, floculação e flotação

A célula de flotação é alimentada com 1,0 L da água residual a ser tratada, o flocculante é adicionado nas concentrações pré-determinadas. Proceda-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 floculação fixado em 20 minutos (mistura lenta) em

todos os experimentos com a *Moringa oleifera*; nos experimentos realizados com o Tanfloc, o tempo de floculação 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.

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 cloretos: 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 floclulantes 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 floclulantes obtidos em meio aquoso e meio salino apresentam naturezas diferentes, foram realizados experimentos de flotação com os dois tipos de floclulantes obtidos a partir de *Moringa*. Foram estudadas diferentes concentrações (dosagens) destes floclulantes e sua influência na eficiência do processo. Na Figura 2 são mostrados os resultados encontrados para os dois tipos de floclulantes.

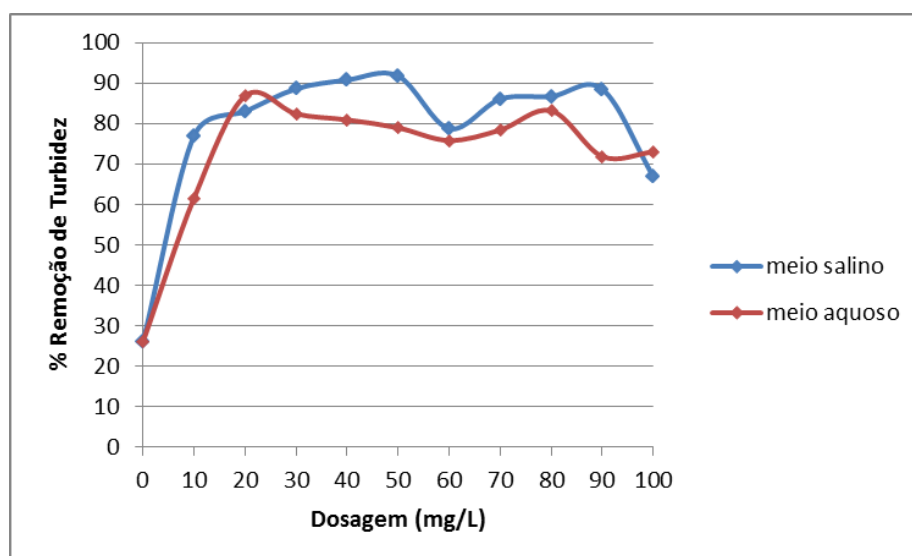


Figura 2. Relação entre as dosagens de dois diferentes floclulantes obtidos a partir das sementes de *Moringa oleifera* e a remoção de turbidez (%).

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 eficácia dos dois tipos de flocculantes, 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 flocculante em meio salino, optou-se por fazer os ensaios seguintes em meio salino.

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

Nesta etapa foi avaliado o desempenho da flotação utilizando diferentes dosagens dos flocculantes 3 e 4. Flocculante 3: preparado a partir de torta recém-extraído o óleo; flocculante 4: preparado a partir de torta armazenada por aproximadamente um mês.

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

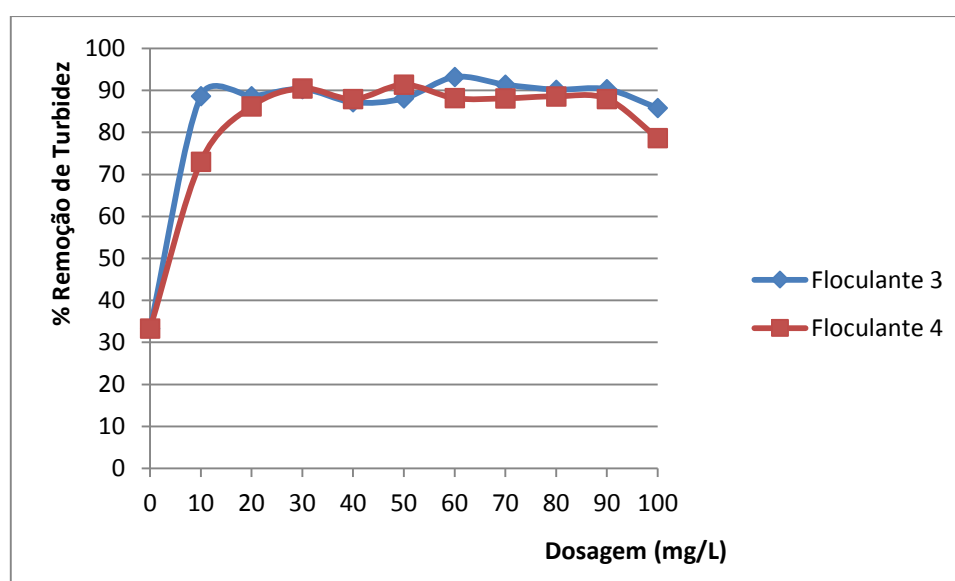


Figura 3. Relação das dosagens de diferentes flocculantes obtidos a partir das sementes de *Moringa oleifera* e remoção de turbidez (%).

Os resultados obtidos mostraram que elevadas eficiências de remoção de turbidez, foram encontradas para diferentes formas de preparação dos flocculantes de *Moringa* alcançando eficiências máximas de 93,19% na dosagem de 60 mg/L (flocculante 3) e 91,36% na dosagem de 50 mg/L (flocculante 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 flocculantes, o que pode ser vantajoso para operações em sistemas de grande porte. Os resultados confirmam que as sementes da *Moringa* não perdem sua atividade flocculante após a extração do óleo.

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

Na Figura 4, mostram-se os resultados obtidos com o uso do floculante comercial Tanfloc. 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%.

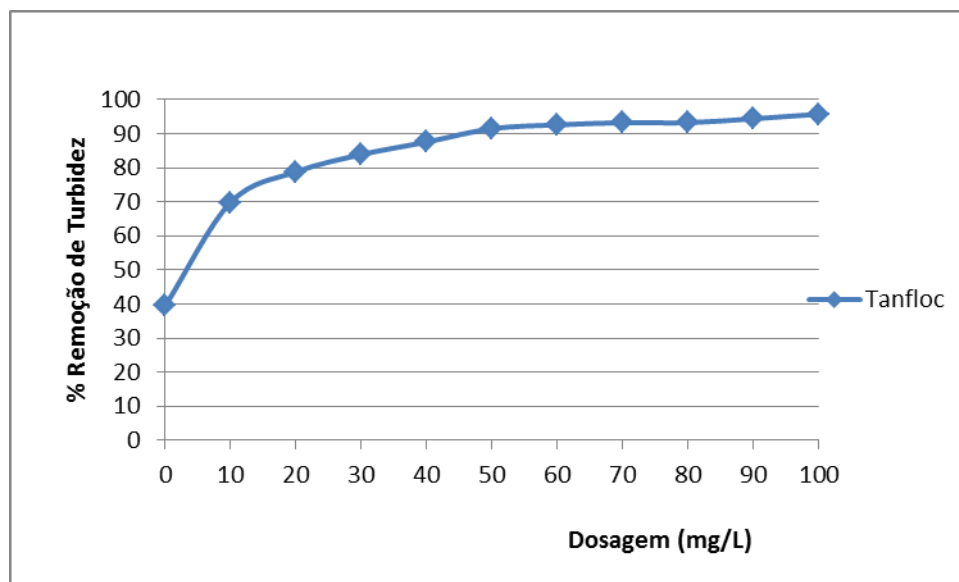


Figura 4. Relação das dosagens de Tanfloc e remoção de turbidez (%).

4. CONCLUSÕES

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 oleífera*, 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 FAD. Os resultados encontrados com o Tanfloc também apresentaram ótimos resultados, como esperado. Conclui-se que os floculantes não convencionais podem se apresentar como alternativa àqueles comerciais representando ganhos do ponto de vista ambiental.

5. REFERÊNCIAS

CASTRO, F.J.F e SILVA, F.J.A. *Moringa oleifera* na melhoria da qualidade de efluentes de UASB e de lagoa de maturação- Remoção de cor e turbidez. In: XI SILUBESA- SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Natal/RN, 2004.

GHEBREMICHAEL, K.A., *et al.* 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. 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: XI SILUBESA- SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Natal/RN, 2004.

NDABIGENGESERE A., NARASIAH, K.S., TALBOT, B.G. 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. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. *Water Research*, v.32, n.03, p.781-791, 1998.

OKUDA, T. *et al.* 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. 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.