



Remoção de carga orgânica de efluente modelo da indústria do petróleo por flotação

**Sylos S. da Silva^{1,2}, Ariano B. de Farias¹, Osvaldo Chivavone-Filho¹,
Eduardo L. de Barros Neto¹**

¹ Departamento de Engenharia Química/ Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

² Diretoria Acadêmica de Indústria/ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN)

Resumo

A produção de petróleo está associada à geração de um efluente aquoso denominado de água produzida de petróleo. Estas águas residuárias apresentam, em geral, elevadas concentrações de sais, metais pesados e diversos compostos orgânicos, como por exemplo, o xileno. Este trabalho tem o intuito de avaliar o desempenho de um surfactante não iônico sobre a cinética de remoção da carga orgânica de um efluente sintético de água produzida empregando flotação. O efluente foi preparado usando xileno (contendo os isômeros o, m e p- xileno) como poluente modelo em água destilada. Os experimentos foram realizados em coluna de flotação, com aeração por ar induzido e vazão de $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, e um surfactante comercial não iônico derivado de álcool laurílico com 23 grupos etóxi (EO 23) como agente redutor da tensão interfacial. A concentração do xileno foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular UV/Visível com leitura no comprimento de onda de 262 nm. Os resultados obtidos experimentalmente mostraram que a eficiência de separação por flotação alcança a eficiência máxima quando empregada à concentração de surfactante em torno da Concentração Micelar Crítica (CMC). Para a faixa de concentração estudada a, a maior eficiência de remoção, após 15 minutos de flotação, foi de 93% para a concentração de 0,08 g/L de surfactante.

Palavras-chave: Xileno. Flotação. Surfactante.

Área Temática: Águas residuárias.

Abstract

The oil production is associated with the generation of an aqueous effluent so called produced water. These wastewaters present, in general, high concentrations of salts, heavy metals and various organic compounds, for example, xylene. This work aims to evaluate the performance of a nonionic surfactant on the removal kinetics of organic load of a synthetic produced water using flotation. The effluent was prepared using xylene (mixture containing ortho-, meta- and para-xylene) as a pollutant model in distilled water. The experiments were performed in a flotation column, with induced air system at a flow rate of $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, and a commercial nonionic surfactant derived from lauryl alcohol with 23 ethoxy groups (EO 23) as a reducing agent of interfacial tension. The concentration of xylene was determined by molecular absorption spectrophotometry at a wavelength of 262 nm. The results showed that the efficiency of separation by flotation reaches the maximum efficiency when applied to the concentration of surfactant is around Critical Micelle Concentration (CMC). For the concentration range studied, the highest removal efficiency, after 15 min. of flotation, was 93% for a concentration of 0.08 g/L of surfactant.

Key words: Xylene. Flotation. Surfactant.

Theme Area: Wastewater



1 Introdução

A produção de petróleo está associada à geração de um efluente aquoso denominado de água produzida de petróleo. Estas águas residuárias possuem composição variável em função da formação do poço e dos métodos de produção empregados. Em geral, na sua composição estão presentes elevadas concentrações de sais, metais pesados e diversos orgânicos, dissolvidos e dispersos, como benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), hidrocarbonetos poli-aromáticos (HPA) e Naftaleno, Fenantreno e Dibenzotiofeno (NFD) e fenóis (AHMADUM *et al.*, 2009).

Dois aspectos tornam este efluente com alto potencial poluidor: (1) composição complexa e (2) grandes volumes gerados – em alguns casos, alcança até 90% da produção de um poço de petróleo. No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução 393/07 regulamento do descarte deste efluente.

Uma das técnicas de separação mais empregadas no tratamento de águas produzidas para recuperar o petróleo presente nas formas dispersa e emulsionada é a flotação. Neste método, bolhas de gás, geralmente ar, colidem com as gotas de óleo formando um agregado que é transportado até a superfície de onde são removidos com auxílio de pás raspadoras (NGUYEN & SCHULZE, 2004). Neste sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de um surfactante não iônico sobre a cinética de remoção da carga orgânica de um efluente sintético de água produzida empregando flotação.

2 Metodologia

Os experimentos foram realizados empregando efluente sintético contendo xileno P.A (C_8H_{10}) como poluente modelo, sendo a preparação realizada da seguinte maneira: adicionou-se 10 mL de xileno (contendo os isômeros o, m e p- xileno) em 2 L de água destilada e manteve-se o sistema sob agitação (22.500 rpm) durante 2 horas (Agitador Tecnal, TE 039). Para permitir a separação do excesso de xileno, o sistema permaneceu em repouso por 2 horas. Após o período de descanso, foi adicionado ao efluente o surfactante (EO 23) e, em seguida, transferido para a coluna. A Tabela 01 apresenta algumas propriedades do surfactante empregado nesta pesquisa que é comercial e derivado de álcool laurílico etoxilado.

Tabela 1. Propriedades tensoativo comercial derivado de álcool laurílico etoxilado.

Tensoativo	Massa molar (g. mol ⁻¹)	BHL	CMC (g.L ⁻¹)	CMC (M)
EO23	1198	16,8	0,0978	8,16 E-05

Os experimentos forma realizados em coluna de flotação com capacidade de 1,5 L empregando o sistema de aeração por ar induzido, onde a geração de bolhas se deu pela passagem do ar através de uma placa porosa. Em todos os ensaios, a vazão de ar e a



porosidade foram mantidas contidas constantes em $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e na faixa 16 a $40 \mu\text{m}$, respectivamente.

Foram tomadas amostras em tempo pré-determinados (0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos) com o intuito de acompanhar a cinética de separação. A concentração do xileno foi determinada por espectrofotometria de absorção molecular UV/Visível com leitura no comprimento de onda de 262 nm (HENDERSON *et al.*, 1999). As amostras coletadas da coluna foram acrescidas de metanol P.A (CH_3OH) e agitadas, por 5 minutos, para possibilitar a solubilização da fração de xileno que estava disperso.

3 Resultados

Os ensaios apresentados neste trabalho buscaram avaliar a influência da concentração do surfactante EO 23 sobre a eficiência do processo de flotação (Equação 01).

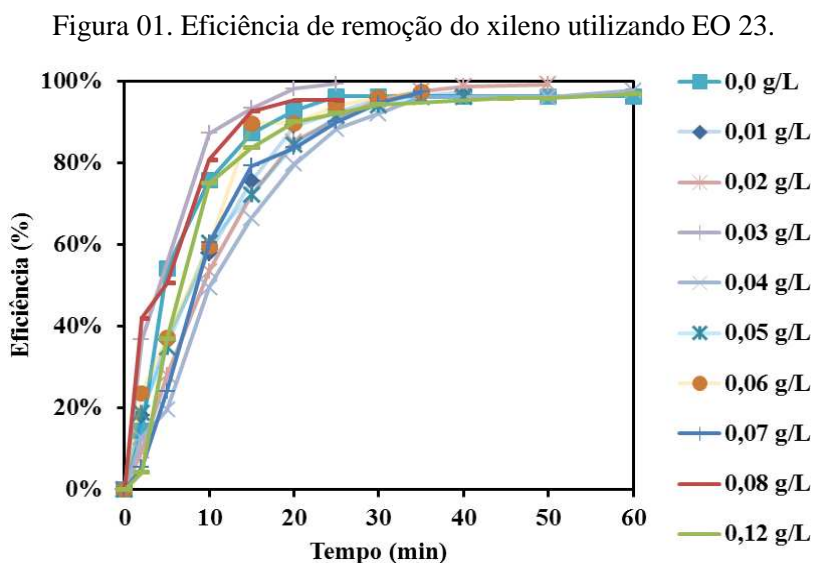
$$E(\%) = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 01})$$

Onde: E = Eficiência de flotação

C_0 = Concentração inicial de xileno

C = Concentração de xileno no tempo t

A Figura 01 mostra a eficiência de separação em função da concentração de surfactante utilizada. Estes resultados mostram que no final do experimento, para as concentrações estudadas, as eficiências foram bastante semelhantes.





No entanto, nos 15 minutos iniciais de flotação é possível observar uma elevada taxa de separação e, em seguida, uma tendência de estabilização. Descrever a variação na concentração de xileno em função do tempo é fundamental para entender o mecanismo de remoção por bolhas de ar. A taxa de remoção do xileno por ser descrita forma geral pela Equação 02:

$$\frac{dC_{xileno}}{dt} = -k \cdot C_{xileno}^n \quad (\text{Eq. 02})$$

Onde: C_{xileno} = Concentração de xileno na fase aquosa

k = Constante cinética

t = Tempo de flotação

n = Ordem da cinética do processo de remoção

Integrando-se a Equação 02, encontrou-se o melhor ajuste dados experimentais para uma cinética de 1ª ordem ($n = 1$) onde a constante k engloba a temperatura, vazão de ar, diâmetro das bolhas e volume na coluna. A Equação 03 descreve a cinética de remoção para o caso de 1ª ordem.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = k \cdot t \quad (\text{Eq. 03})$$

Onde: C_0 = Concentração de xileno na fase aquosa no tempo zero (g.L^{-1})

C_t = Concentração de xileno na fase aquosa no tempo t (g.L^{-1})

k = Constante cinética (min^{-1})

t = Tempo de flotação (min)

A cinética de primeira ordem é baseada nos pressupostos que a taxa de colisão bolha-partícula é de primeira ordem com relação ao número de partículas e que a concentração de bolha permanece constante ao longo do tempo (POLAT & CHANDER, 2000). As Figuras 02 e 03 mostram os valores das constantes cinéticas e eficiência de separação após 15 min. de flotação em função da concentração de surfactante, respectivamente.

As Figuras 02 e 03 mostram que a constante cinética e a eficiência de flotação crescem até alcançar um valor máximo e, em seguida, caem. Os valores de máximo ocorrem onde a concentração de surfactante é igual a 0,08 g/L, ou seja, no valor mais próximo da CMC. Este comportamento é atribuído à ação do EO 23 sobre a redução da tensão interfacial.

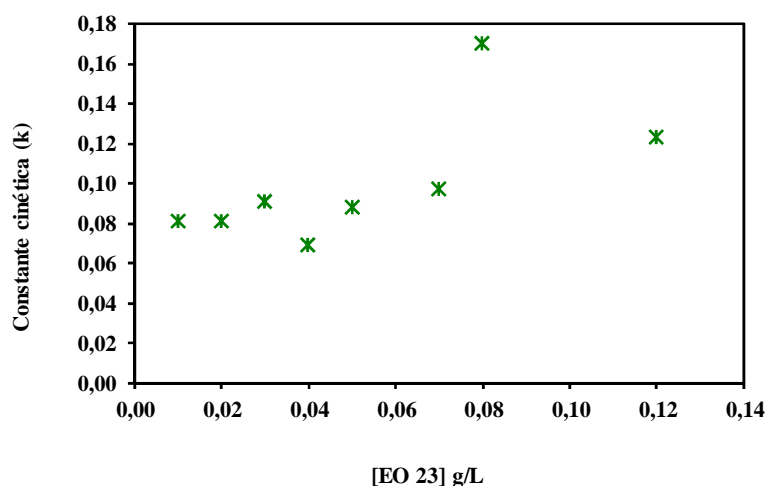
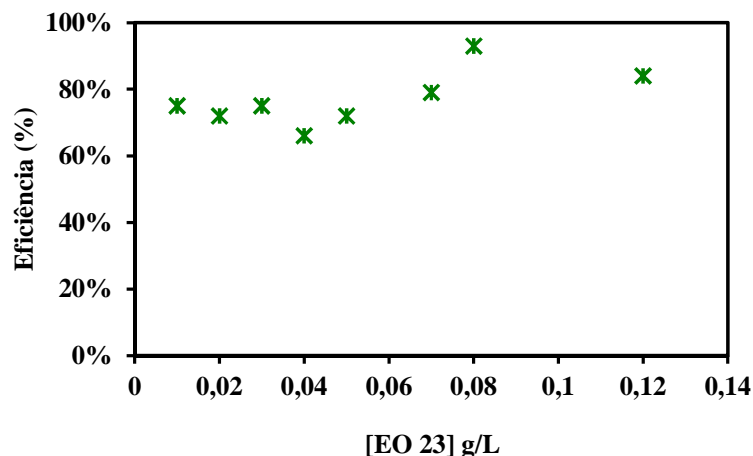


Figura 03. Remoção de xileno em função da concentração de EO 23.



O aumento da concentração de surfactante torna a superfície da gota de xileno coberta por estes, tornando possível a sua coalescência e aumentando o valor de k até certo ponto onde é encontrada a eficiência máxima. Em concentrações abaixo da CMC, a redução da tensão interfacial é mais significativa quanto próxima à concentração do surfactante está da CMC e, nesta região, o surfactante adere na superfície da gota de xileno tornando possível a coalescência através da redução da tensão interfacial, conseqüentemente, resultando no melhor contato e arraste pelas bolhas de ar até o topo da coluna. Em concentrações acima da CMC, já não ocorre redução da tensão interfacial. Desta forma, ao invés do surfactante atuar como redutor de tensão, ele passa a auxiliar na solubilização do aromático na fase aquosa através da mudança da superfície, dificultando assim a separação (SILVA *et al.*, 2012). Outros autores observaram o mesmo comportamento quando utilizaram tensoativo comercial para recuperação de óleo em célula de flotação (RAMASWAMY *et al.*, 2007; LIMA *et al.*, 2008).



4 Conclusões

Os resultados obtidos experimentalmente mostraram que a eficiência de separação por flotação observe sua eficiência máxima quando empregada à concentração de surfactante em torno da CMC. Para a faixa de concentração estudada a, a maior eficiência de remoção, após 15 minutos de flotação, foi de 93% para a concentração de 0,08 g/L de surfactante.

5 Agradecimentos

Os autores agradecem ao NUPEG (Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás) pela infraestrutura e a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), ao PFRH (Programa de Formação de Recursos Humanos) da Petrobrás S.A e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo suporte financeiro dados a elaboração desta pesquisa

6 Referências

AHMADUM, F. R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. “*Review of technologies for oil and gas produced water treatment.*” **Journal of Hazardous Materials**, v.170, p. 530-551, 2009.

HENDERSON, S. B.; GRIGSON, S. J. W.; JOHNSON, P.; RODDIE, B. D. “*Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms.*” **Marine Pollution Bulletin**, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

LIMA, L. M. O.; SILVA, J. H.; PATRICIO, A. A. R.; BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A. “*Oily Wastewater Treatment through a Separation Process Using Bubbles without Froth Formation.*” **Petroleum Science and Technology**, v.26, n.9, p.994–1004, 2008.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. **Colloidal Science of flotation**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004.

POLAT, M.; CHANDER, S. “*First-order flotation kinetics models and methods for estimation of the true distribution of flotation rate constants.*” **Int. J. Miner. Process.** v.58, p.145–166, 2000.

RAMASWAMY, B.; KAR, D. D.; DE, S. “*A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation.*” **Journal of Environmental Management** , v.85, p.150–154, 2007.

SILVA, S. S., CHIAVONE FILHO, O., BARROS NETO, E. L., NASCIMENTO, C. A. O. “*Integration of processes induced air flotation and photo-Fenton for treatment of residual waters contaminated with xylene.*” **Journal of Hazardous Materials** , v.199, p.151 - 157, 2012.