

REMOÇÃO DE CÁDMIO, NÍQUEL E CHUMBO DA ÁGUA PRODUZIDA (PETROBRAS RN/CE) UTILIZANDO O MISTURADOR- DECANTADOR À INVERSÃO DE FASES (MDIF)

Letícia Rafaelle Araújo Sabino (1); Suelton Richard Barbosa Paulo (2); Mayara Estefanny Daniel Canuto (3), Danrley de Souza Moura (4); Ana Karla Costa de Oliveira (5)

INSTITUTO FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

Resumo: Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção. Os quais são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre os seus contaminantes encontram-se os metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma utilização industrial mais nobre para os óleos vegetais. Diante disso utilizou-se o óleo de coco *in natura* misturado ao QAV para remoção de metais pesados e petróleo simultaneamente. Neste contexto, foi realizado um estudo sistemático da extração de metais pesados e petróleo verificando-se o comportamento de complexação fazendo uso do protótipo de Laboratório do Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF) para tratar as águas de produção. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 83,5% para Cd, 77,0% para Pb, 65,5% para Ni e 84,0% para petróleo utilizando-se óleo de coco como extratante, considerando as condições operacionais melhores para a performance do MDIF.

Palavras-chave: Água produzida, Metais Pesados, Conama

1.Introdução

Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma utilização industrial mais nobre para os óleos vegetais. Entre os óleos vegetais destaca-se o óleo de coco (*Cocos Nucifera L.*), também conhecido como Coconut, que tem, normalmente, em sua composição uma alta porcentagem de ácido láurico (Moretto & Alves, 1986). Na maioria dos países produtores, o coco é utilizado para a produção do óleo, contendo aproximadamente 40-50% em ácido láurico, característica esta que o destaca na cotação do mercado de cosméticos. Considerando-se uma densidade de 160 plantas/ha e uma produção de 100 frutos/planta/ano, utilizando coqueiros híbridos intervarietais com espaçamento de 8,5 m de lado em triângulo, seria possível uma produção de 16.000 frutos/hectare. O conteúdo de óleo na copra (polpa seca do coco) é superior a 60%, o que equivale a uma produção de 500 a 3000 Kg de óleo/ha (Mazzani, 1963). Quanto aos ácidos graxos, o endosperma do fruto do coqueiro é a principal fonte mundial de ácido láurico (Balachandran et al., 1985) usado na indústria de alimentos, cosméticos, sabões e na fabricação de álcool.

Embora estas informações possam ser consideradas um referencial para a produção de óleo de coco, estes valores poderão sofrer alterações a depender do material genético utilizado, sistema de produção adotado, idade dos frutos colhidos, condições de solo e clima onde se encontra o plantio. Cultivares de coqueiros gigantes e híbridos indicam uma variação de 63% a 72% de óleo na copra, o que permitiria um significativo aumento da produção de óleo/ha, principalmente quando associado a um incremento do número de frutos /planta e do peso da noz / fruto, normalmente obtido quando se utiliza sistemas intensivos de produção.

O trabalho aqui desenvolvido apresenta estudos de uso do óleo de coco fornecido pela empresa COCO e CIA com sede no município de São José de Mipibu-RN, para posterior aplicação na complexação de metais de águas residuais da indústria do petróleo. Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre estes contaminantes 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 (chumbo, cádmio e níquel), dos quais, certo volume poderia ser reaproveitado, para irrigação de arbóreas, após um tratamento adequado, atendendo à classe 3 da resolução CONAMA nº 357/2005 ($<0,033\text{mg/L}$ de Pb, $<0,01\text{mg/L}$ de Cd, $<0,025\text{mg/L}$ de Ni).

Estudos preliminares 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 em efluentes de descarte a partir de 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). Este 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 ótimos resultados de eficiência de separação de petróleo encontrados nos trabalhos de Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002, 2006 referentes ao equipamento de laboratório, bem como a afinidade orgânica do óleo de coco e QAV (Querosene de Aviação) em relação ao petróleo, foram critérios bastante relevantes para estudos comparativos entre a eficiência de separação do petróleo e complexação de metais no MDIF.

No sentido de remover simultaneamente petróleo e metais pesados, observando o ponto ótimo, nas melhores condições operacionais para este fim, este estudo foi realizado em parceria com a PETROBRAS, UFRN e IFRN/CNAT, variando-se as seguintes variáveis: agitação (rpm), relação orgânico/aquoso (O/A), concentração de extratante (v:v) e vazão (L/H).

2. Metodologia

A água com concentração metálica e petróleo é armazenada no tanque do aquoso e mantida sob agitação constante para manter total homogeneização. O ponto de coleta da amostra da água para análise situa-se na saída da água para a bomba do aquoso, em fluxo. A água é bombeada pela bomba do aquoso para o topo do MDIF (Figura 01), entrando no aparelho através da câmara de mistura.

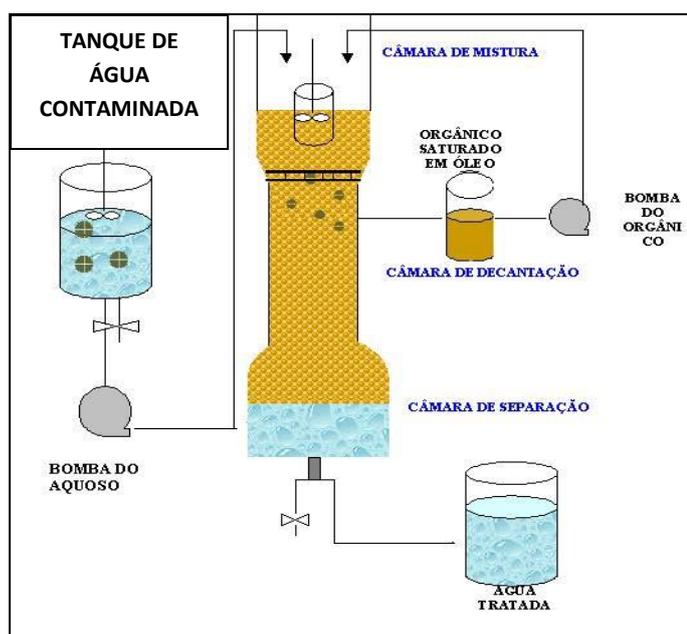


Figura 01 – Esquema geral do Equipamento de remoção - MDIF

O QAV, junto com uma porcentagem do ácido extraído é bombeado do vaso separador para a câmara de mistura através da bomba do orgânico. Observa-se que as fases são admitidas na câmara de mistura em co-corrente. Promove-se a agitação no sistema através do agitador com a finalidade de transferir os contaminantes da fase aquosa para o solvente Extatante+QAV. A dispersão solvente carregado em água produzida transborda e atinge o leito de orgânico puro sobre o prato perfurado. A dispersão passa pelo prato perfurado adentrando a câmara de decantação que está totalmente cheia do orgânico. 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 MDIF, a água de saída não deve conter metal, nem petróleo, que deve ter sido complexado e solubilizado na fase orgânica. 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.

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, dirigindo-se para o tanque de água tratada.

O orgânico sai do MDIF pelo topo da câmara de decantação e é acumulado no vaso separador de água de arraste, onde é separado algum aquoso que tenha sido arrastado.

Na tabela 01 mostram-se as condições utilizadas para os ensaios com o MDIF. Foi adotada a aleatorização dos experimentos, que foram realizados em duplicata, para que a resposta não fosse afetada e para evitar confusões na avaliação dos resultados.

Tabela 01– Condições utilizadas nos testes com o MDIF.

<i>Ensaio</i>	<i>Concentração</i>			
	<i>Agitação (rpm)</i>	<i>Extratante (% volúmica em QAV)</i>	<i>Vazão (L/h)</i>	<i>Relação O/A (v:v)</i>
12	900	0,4	85	2/5
19	700	0,1	71	1/3
8	500	1,0	85	2/5
2	500	0,4	57	2/5
1	500	0,4	57	1/5
28 (C)	700	0,7	71	1/3
18	1100	0,7	71	1/3
13	900	1,0	57	1/5
27 (C)	700	0,7	71	1/3
5	500	1,0	57	1/5
4	500	0,4	85	2/5
31 (C)	700	0,7	71	1/3
3	500	0,4	85	1/5
7	500	1,0	85	1/5
29 (C)	700	0,7	71	1/3

2.1. Análises

Iniciou-se o procedimento com a retirada de 500ml da AP (água bruta), do tanque de decantação de 200L, em constante homogeneização, a partir de um agitador mecânico, da qual foram medidos os parâmetros pH, condutividade elétrica (ms/cm), densidade (g/mL) e sua turbidez (NTU) Em seguida, ao tratamento da água realizado pelo equipamento MDIF (Variando –se quantidade de extratante, relação orgânico aquoso e vazões), amostras de 500mL eram coletadas na saída do equipamento para realização das mesmas análises da água bruta para avaliação da remoção de petróleo, metais pesados e mudanças nos parâmetros pH, condutividade elétrica, turbidez, Teor de óleos e graxas (TOG) e análise de concentração de metais em equipamento ICP-OES.

Resultados e discussão

A tabela 02 abaixo apresenta os resultados obtidos do equipamento MDIF:

Tabela 02 – Resultados dos testes

Ensaios	Agitação (rpm)	Concentração Extratante (% volúmica em QAV)	Vazão (L/h)	Relação O/A (v:v)	Eficiência de Extração(%)			Petróleo
					Cd	Pb	Ni	
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	-160,3	82,4

Na tabela 02 acima mostra-se que, em relação à extração de metais, a separação do metal cádmio foi melhor que a do Pb e Ni, sob quase todas as condições operacionais do MDIF, e que nas condições dos testes 2, 13, 27, 5, 4, 31, 3, 7 e 29 a eficiência de separação deste metal foi superior à do petróleo. A eficiência de separação para o chumbo e o níquel seguiu a tendência do cádmio, mas em determinados pontos, como nos testes 13, 27 e 4 há uma eficiência

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

máxima para o níquel, que pode ter sido ocasionada pela não homogeneidade da água produzida, segundo Lima (1996), acarretando uma leitura de ponto na saída, onde não foi detectado o metal.

A boa eficiência para separação do petróleo ocorre em quase todas as condições estudadas, em pontos como os testes 2, e 3 as eficiências de separação são melhores para o cádmio e o chumbo. Porém o objeto de estudo é a separação simultânea dos metais e do petróleo, assim, pode-se verificar que para as condições dos testes 19 e 8 tem-se uma baixa eficiência de separação de metais, mesmo assim, ainda observa-se que há uma performance considerável para a separação de petróleo (entre 65,7% e 77,8%). Assim, como no teste 7, porém, a maior parte dos resultados aponta para uma melhor performance em diferentes pontos estudados para a relação orgânico /aquoso de 1/3, sendo preferível à performance do equipamento do que a relação 1/5.

As condições operacionais para os testes 1, 28 e 18, 27 e 31 apresentaram os melhores resultados de eficiência de separação simultânea. Nesses testes, foram observados que houve uma agitação de média a alta (700 – 1100rpm), concentração de extratante alta (0,7 em sua maioria), vazões de média a alta (57 – 71L/h) e as relações O/A (1/3, na sua maioria). Porém no teste 18, com uma agitação de 1100 rpm, concentração de extratante de 0,7 % v:v em QAV, vazão de 71L/h e uma relação orgânico/aquoso de 1/3, resultou a melhor eficiência de separação do planejamento experimental.

4. Conclusões

O melhor resultado de eficiência de separação de metais e petróleo no MDIF ocorreu sob uma agitação de 1100rpm, uma concentração de extratante de 1,0 % em QAV (v:v), uma vazão de 71/h e relação orgânico aquoso de 1/3. Porém, para aplicabilidade industrial sugere-se uso de uma rotação de 700 rpm para evitar possíveis arrastes de orgânico ocasionados por uma agitação excessiva. As melhores porcentagens de eficiência de extração obtidas foram 96,9 % para Cd, 82,2% para Pb, 56,4% para Ni e 83,4% para petróleo para uma rotação de 700rpm. Observou-se que quando há uma diminuição da agitação e da concentração de extratante há uma baixa eficiência de extração. Em relação ao aumento da vazão, há um aumento na eficiência de extração ocasionada pela geração de gotas menores e uniformemente distribuídas. Observa-se uma maior eficiência de separação tanto para petróleo quanto para os metais pesados estudados.

Na melhor condição de separação o petróleo apresenta na saída 19 ppm e os metais Cd 0,0077ppm; Pb 0,0285ppm; Ni 0,0105ppm de concentração. Todas as concentrações estão dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA (Resolução n. 357) e o fato das concentrações iniciais dos metais estarem dentro destes limites pode ser a sazonalidade para as águas residuais de Guamaré, que variam muito e, em determinados períodos, mostram concentrações bem acima dos limites estabelecidos.

5.Referências Bibliográficas

CHIAVENATO, M. C. et al. *Considerações sobre a hidrodinâmica de um novo separador aplicado ao tratamento de águas produzidas*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P & D EM PETRÓLEO E GÁS, 1, novembro/2001, Natal-RN. **Anais resumos**, V. 1, p. 220.

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) N° 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 e. 20/04/2008.

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.

MAZZANI, B. *Plantas Oleaginosas*. Barcelona: Ed. Salvat. 1963 .

Trabalhos Técnicos.

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, n° 2, p 247-260. 2007.

SANTANA, D. C. *Extração de Metais Pesados de Efluentes da Indústria do Petróleo utilizando derivados de óleo vegetal como extratante*. 2008 161f. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal –RN.