

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO APLICADA À ÁGUA DE PRODUÇÃO DO PÓLO PETROQUÍMICO DE GUAMARÉ/ RN VISANDO A SEPARAÇÃO SIMULTÂNEA DE PETRÓLEO E METAIS PESADOS

Ana Karla Costa de OLIVEIRA 01 (1); Gustavo de Souza MEDEIROS 01(2)Patricia Cristina de Araújo Puglia de CARVALHO 02 (2); João Bosco de Araújo PAULO(2)

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Rua Raimundo Firmino de Oliveira, 400, Costa e Silva, - Mossoró - RN, e-mail: anakarla@cefetrn.br

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Capitão Mor Gouveia, SN, Lagoa nova- Natal-RN, e-mail: pcpuglia@yahoo.com.br

RESUMO

Dentre os contaminantes dos diversos efluentes da indústria do petróleo encontram-se os metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. O trabalho consiste na utilização do equipamento MDIF, instalado no laboratório de materiais na UFRN para promover a separação de petróleo e metais, simultaneamente, de águas produzidas da indústria do petróleo, cujo extratante trata-se de uma mistura de ácidos graxos do óleo de coco e querosene de aviação, inseridas neste equipamento. Diante disto, este trabalho consistiu no isolamento dos ácidos graxos do óleo de coco a partir de três rotas: hidrólise alcalina, hidrólise ácida e método folch para utilização destes como extratantes dos citados contaminantes, assim como o óleo de coco *in natura*. Neste contexto, foi realizado um estudo sistemático da extração de metais pesados e petróleo verificando-se o comportamento de complexação e separação tanto em ensaios de bancada, como fazendo uso do protótipo de Laboratório do Misturador-decantador à Inversão de Fases (MDIF). 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 *in natura* como extratante.

Palavras-chave: Extração Líquido - líquido, Petróleo, Metais pesados

1. INTRODUÇÃO

O trabalho aqui desenvolvido apresenta estudos de caracterização 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).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 – Estudos sobre ácidos carboxílicos

Kyuchoukov et al.(1982) estudaram uma mistura sintética de ácidos graxos C_{14} a C_{18} como extratante para vários cátions metálicos e obtiveram uma extração maior 95% desses metais, para pHs próximos de 7, em uma concentração variando de 20 a 150mg/L.

Uma mistura sintética de ácido oléico e linoleico (10%) foi estudada por Hadjev (1986) em hidrocarbonetos parafínicos C_{11} a C_{13} para extrair vários metais, em concentrações variando de 56 a 1000mg/L, de efluentes. O estudo foi conduzido com pHs entre 6 e 7. Os resultados obtidos revelaram uma extração mínima de 95%, a depender da concentração inicial dos metais na solução.

Foi realizado um comparativo da eficiência de extração do cobre por Paulo e Leite (1999), a partir de soluções sintéticas de 3,5g de Cu/L utilizando LIX 984 (quetoxima/aldoxima) e de 2,5g Cu/L utilizando uma mistura de ácidos carboxílicos contido em óleos vegetais, como extratantes, todos diluídos em querosene. Os ácidos do óleo de coco mostraram uma extração de 80%, em pH acima de 4,0.

Singh et al.(2006) estudaram a extração de metais de terras raras e ítrio utilizando diferentes ácidos carboxílicos comerciais em dodecano. As variáveis estudadas foram pH e concentração do ácido no dodecano, concluindo que, na técnica da inclinação foi observado que os íons metálicos formam complexos monoméricos do tipo $[(M(HA_2)_3]$ com os ácidos carboxílicos (na forma dímera H_2A_2).

Em estudos realizados por Hadjev e Kuychoukov (1989) utilizando o MDIF com o par querosene-água, observou-se a intensificação da separação, com a diminuição do tempo de residência (a distância entre as gotículas e a interface), propondo-se assim o método da inversão de fases. A conclusão dos autores foi de que um aumento na quantidade de orgânico primário, na fase dispersa, aumenta a eficiência de separação.

Sequencialmente, Hadjev e Aurelle (1995) estudaram o MDIF com e sem formação de leito denso e concluíram, após produção de emulsões O/A para os pares TIOA/água, querosene/água e ciclohexano/água que aumentando a taxa de fluxo ou elevando-se a altura do leito orgânico, aumentava-se a eficiência de separação.

2.2 – Estudos com o Misturador Decantador à Inversão de Fases

O primeiro protótipo do MDIF no Brasil foi montado em 1998. Chiavenato (1999) separou o óleo na forma emulsionada da água produzida na indústria de petróleo, utilizando o diluente orgânico aguarrás, uma mistura de hidrocarbonetos. Concluiu-se neste trabalho que havia um aumento de separação com o aumento da vazão efetiva total. A eficiência de separação verificada pela autora perfazia quase 100% para vazões muito elevadas.

Fernandes Jr (2002) realizou um planejamento experimental utilizando o MDIF visando localizar a região de condições ótimas do equipamento estudando simultaneamente cinco variáveis pré-determinadas e a influência destas na eficiência do equipamento. O autor estabeleceu um modelo probabilístico útil, na predição da eficiência de separação, numa faixa ampla de operação do equipamento.

Moraes (2005) estudou o regime hidrodinâmico de leito de gotas não-coalescidas ou leito denso para o sistema aguarrás/água produzida. O autor relata que a utilização desta nova condição hidrodinâmica permite o aumento do tempo de residência da gota transportadora no interior da câmara de decantação favorecendo a eficiência de separação do equipamento. Além disso, pode-se nesta condição tratar um volume consideravelmente maior de efluente, uma vez que para se atingir a condição de leito de gotas não-coalescidas é necessário operar o aparelho com altas vazões. Os resultados mostram que se elevando a altura do leito denso e/ou diminuindo a razão volumétrica orgânico/aquoso aumenta-se a eficiência de separação do aparelho.

Campelo (2005) utilizou redes neurais para realizar a modelagem do misturador- decantador à inversão de fases. Os dados experimentais necessários para realização da modelagem foram obtidos da dissertação de

Fernandes Jr. (2002). O autor realizou diversas simulações com a intenção de conhecer a região de estudo das variáveis consideradas mais relevantes. Os resultados mostraram-se concordantes com os resultados de trabalhos anteriores, porém, analisando as simulações de condições operacionais desconhecidas empiricamente, observa-se que há regiões com eficiência ainda maior do que as conhecidas.

Fernandes Jr. (2006), realizou uma extrapolação de escala do MDIF passando de escala de laboratório para uma escala semi-industrial. O trabalho envolveu a construção e operação do equipamento em escala semi-industrial cuja instalação se deu dentro de uma planta industrial de tratamento de efluentes da indústria do petróleo. O aparelho operou em condições de vazões efetivas da ordem de $320\text{m}^3/\text{dia}$ ($47,4\text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{h}^{-1}$) e tratou água produzida com baixas concentrações de óleo na faixa de 30 a 150mg/L. Os resultados finais demonstraram boa eficiência do processo.

Medeiros (2008) estudou a substituição do atual sistema de mistura por agitação mecânica por um misturador estático ou de linha. Este tipo de equipamento não necessita de energia para promover a mistura das fases envolvidas no processo. Utilizou-se um planejamento experimental do tipo central composto para tratamento estatístico dos resultados, observou-se que altas eficiências de separação (>95%) foram conseguidas para quase toda faixa de trabalho estudada.

Atualmente, o trabalho aqui proposto consiste na utilização do equipamento MDIF, localizado no Departamento de Engenharia Química, para fazer percolar, através da sua coluna, preenchida com Querosene de Aviação (QAV) +extratante, a água de produção contaminada com metais e com petróleo; ao reagir com a parte aniônica dos ácidos carboxílicos (extratante), os metais formam complexos neutros e devem ficar solubilizados na fase orgânica; enquanto isso, o petróleo deve interagir com o QAV e ao final do processo, a água deve sair isenta dos contaminantes petróleo e metais na base da coluna. As amostras de entrada e saída da coluna foram analisadas por equipamento ICP. Os limites estabelecidos pelo CONAMA para lançamento de efluentes são: petróleo, 20ppm; Cd, 0,2ppm; Pb, 0,5ppm e Ni, 0,2ppm. A água isenta de petróleo e metais pesados teria como destino a irrigação de arbóreas não comestíveis.

3. 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 (ver Figura 01), entrando no aparelho através da câmara de mistura. 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 Extratante+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.

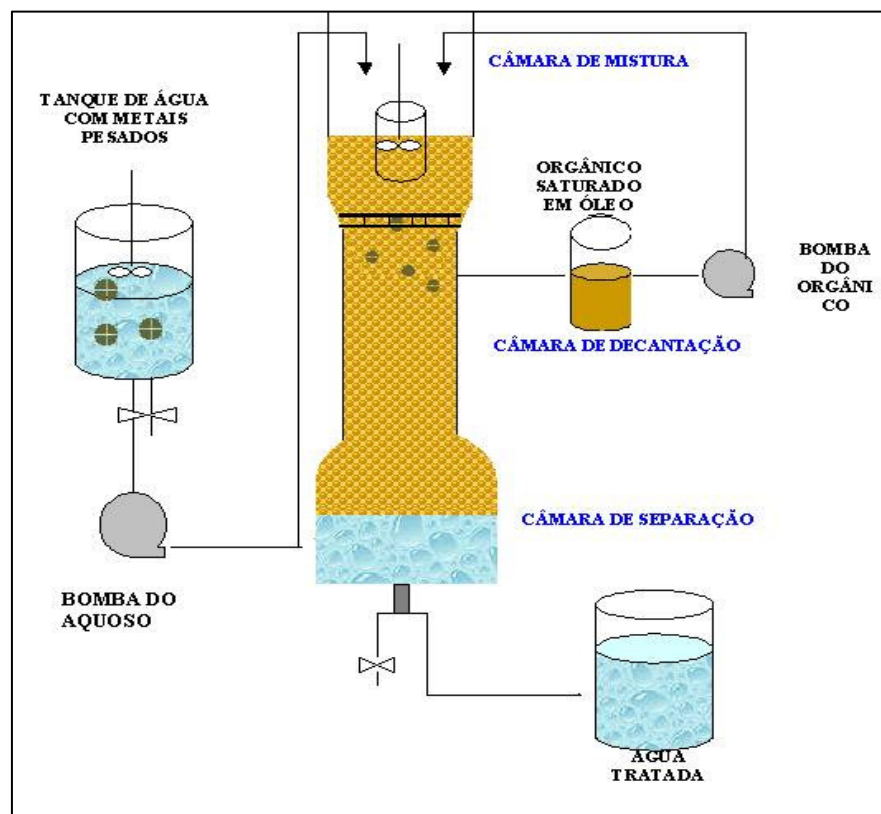


Figura 01 – Esquema Geral do MDIF

Realizou-se um planejamento experimental considerando-se as variáveis: agitação (rpm), concentração de extratante (% volumétrica em QAV), vazão (L/h) e relação orgânico/aquoso (O/A, v:v). Foram realizados quinze testes, onde utilizou-se o extratante óleo de coco, que não requeria gastos com reagentes para extração dos seus constituintes, e, que demonstrava-se viável do ponto de vista energético. Foi analisada a performance do MDIF na separação simultânea dos metais Cd, Pb, Ni e petróleo a partir da modificação das quatro variáveis relativas ao processo de separação. A amostra de água residual, contaminada com metais e petróleo, bem como o QAV, foram cedidos pela PETROBRAS. Esta amostragem traz valores reais, ou seja, com as quantidades de contaminações que ocorrem na indústria.

Na tabela 1 estão descritas as condições operacionais para os ensaios com o protótipo de laboratório MDIF, o planejamento experimental efetuado baseou-se em condições operacionais realizadas em trabalhos anteriores (Chiavenato, 1999 e Fernandes Jr, 2002):

Tabela 01 – Planejamento Experimental realizado no MDIF

Ensaio				
	AGITAÇÃO(rpm)	CONCENTRAÇÃO DE EXTRATANTE (% V:V)	VAZÃO(L/h)	RELAÇÃO O/A (V:V)
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

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela abaixo mostra os resultados obtidos para as diferentes mudanças de variáveis nos testes experimentais, onde os ensaios tiveram como base alternância nas condições de agitação, concentração de extratante, vazão da água contaminada, relação orgânico/aquoso. Para as diferentes variáveis modificadas, os resultados de separação de petróleo e metálica foram:

Tabela 02 – Resultados de separação obtidos do MDIF

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

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.

5 . CONCLUSÕES

Os resultados obtidos das análises de TOG e ICP (Tabela 02), respectivamente para petróleo e metais pesados permitiram as seguintes conclusões:

- Industrialmente, 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.

6 . DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados da pesquisa realizada foram bastante importantes na avaliação geral do processo de separação. É importante salientar que inicialmente o projeto se propunha a separar apenas metais e no decorrer do trabalho a equipe foi surpreendida com a separação do petróleo, promovida principalmente pela afinidade química apresentada pelo óleo de coco. Dessa forma. O trabalho foi realizado com duas vertentes :metais e petróleo.

7 . AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química por permitir a realização deste trabalho.

À PETROBRAS pelo financiamento deste trabalho.

8 . REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMPELO, R. C. *Estudo da eficiência de um misturador-decantador à inversão de fases utilizando redes neurais*. 2005. 61f. 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.

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 e. 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.

HADJIEV, D. **A new extractant for wastewaters treatment.** *Environmental Chemical Engineering*, p.810-813. World congress III of chemical engineering, Tokio, 1986.

KYUCHOUKOV, G.; HADJIEV, D.; BOYADZHIEV, L. **Removal of heavy metal ions from Industrial wastewaters.** *Chem. Eng. Commun.* 17,219-225,1982.

HADJIEV, D.; KUYCHOUKOV, G. A separator for liquid-liquid dispersions. *The chemical engineering journal*, n.41, p. 113-116, 1989.

HADJIEV, D.; AURELLE, Y. **Phase inversion: a method for separation of fine liquid-liquid dispersions.** *The chemical engineering journal*. n.58, p. 45-51, 1995.

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.

MEDEIROS, G. **Projeto e construção de um protótipo de misturador- decantador à inversão de fases visando aplicação industrial.** 2008. 104f. 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.

MORAES, N. A. **Estudo da hidrodinâmica de um novo separador líquido-líquido: aplicação ao sistema óleo-bruto / água produzida.** 2005. 107f. 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.

PAULO, J.B.A.; LEITE, J. Y. P. **Using LIX-984 and vegetable oils for copper extration.** *th ANNUAL HYDROMETALLURGICAL MEETING*, pp. 305-Solid/Liquid Separation, 29 314, 1999.

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.

SINGH, D. K.; SINGH, H.; MATHUR, J. N. **Extraction of rare earths and yttrium with high . Hydrometallurgy.** 81 (2006) 174–181 molecular weight carboxylic acids