



IBP1281_06

ESTUDO DA CAPTURA DE ÓLEO EM UMA COLUNA DE FLOTAÇÃO UTILIZANDO UM TENSOATIVO ANIÔNICO

A. A. R. Patricio¹, J. H. Silva², G. J. S. Neves³, E. L. B. Neto⁴,
A. A. Dantas Neto⁵, T. N. Castro Dantas⁶.

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

Este trabalho descreve o estudo da influência do tensoativo aniônico AXT em um processo de flotação utilizado para o tratamento de efluentes oleosos provenientes da indústria do petróleo. Para este fim foram preparadas emulsões óleo/água por agitação mecânica com concentração de 50, 100, 200 e 400 ppm, e se determinou a concentração ótima de tensoativo para cada uma das emulsões. Estas emulsões são estáveis em um período de 8 horas, que é suficiente para a realização dos experimentos. A vazão de borbulhamento foi fixada em $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Esta é a vazão ótima de operação da coluna que foi determinada em estudos anteriores. A coluna opera em batelada com um volume 1500 mL. Verificou-se com este estudo que existe uma concentração ótima de tensoativo para cada emulsão. Constatou-se ainda que a cinética de remoção de óleo para este sistema segue um modelo de 1ª ordem.

Abstract

This work describes the study of the influence of the AXT anionic surfactant in a flotation process that is used for treatment of oily effluents from petroleum industries. For this, oil/water emulsions were prepared by mechanic agitation with concentrations of 50, 100, 200 and 400 ppm. Thus, the optimum surfactant concentration was determined for each emulsions. These emulsions are stable in a period of 8 hours, which is enough time to accomplish the experiments. The flow rate was fixed at $700 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. This is the optimum flow rate that was determined in previous studies. The column operates in batch mode and 1500 mL of volume. In this study, it was verified that there is an optimum surfactant concentration for each emulsion. Finally, it was also noticed that oil removal kinetics for this process can be modeled by a first order kinetic equation.

1. Introdução

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água, proveniente do aquífero, localizado numa zona inferior à da formação produtora ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, denominada água de produção, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores a do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o dimensionamento do sistema de bombeio e transferência, compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar um volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos. Esta água, após separada do petróleo, gera altos volumes a serem jogados nos cursos d'água, causando impactos ambientais.

Atualmente, o tratamento dessa água residual é considerado altamente relevante, uma vez que traz benefícios ambientais e econômicos. Do ponto de vista ambiental, o tratamento tem como objetivo a diminuição dos custos com

¹Graduado em Engenharia Química

²Graduando em Engenharia Química

³Graduando em Engenharia Química

⁴Professor do DEQ-UFRN

⁵Professor titular do DEQ-UFRN

⁶Professora do DQ-UFRN

multas por violação das leis ambientais e também a diminuição dos impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado. Do ponto de vista econômico, essa água poderá ser reutilizada em outros processos, minimizando custos com matéria-prima.

No Brasil especificamente, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece em sua resolução Nº. 357/05 que o máximo nível de óleo ou graxa presente nas águas de produção para o descarte em cursos d'água é de 20 mg.L^{-1} . Devido a esse fato, muitas pesquisas têm sido desenvolvidas de forma a utilizar menos processos para remover esses componentes, que podem degradar o meio ambiente.

Os métodos de tratamento da água de produção dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a concentração de poluentes, a localização do campo de produção e os limites impostos pelas leis ambientais, afinal, as tecnologias de tratamento devem apresentar baixos custos de capital e alta eficiência para serem viáveis.

A flotação é um processo de separação de partículas suspensas em meio líquido baseado na propriedade da interface sólido-líquido. O processo de flotação é o inverso da sedimentação, no qual as partículas se acumulam na interface líquido-gás das bolhas de ar, induzidas no meio líquido pelo borbulhamento de gás. As bolhas têm densidade menor que a da fase líquida, e migram para superfície arrastando as partículas seletivamente aderidas, em função da afinidade da superfície da partícula com a fase gasosa. Constitui-se numa aplicação muito importante, mas bastante complexa da química de superfície.

2. Metodologia

2.1. Coluna

A coluna que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho (altura - 93 cm; diâmetro interno - 48 mm; diâmetro externo - 50 mm) foi construída com vidro borosilicato. Tem um baixo coeficiente de dilatação, que o torna resistente a mudanças de temperatura (choque térmico). Além disto, este vidro apresenta outras características interessantes, como: transparência, superfície plana e resistência à corrosão química, e até mesmo a temperaturas altas. A Figura 1 apresenta a coluna utilizada nos experimentos.

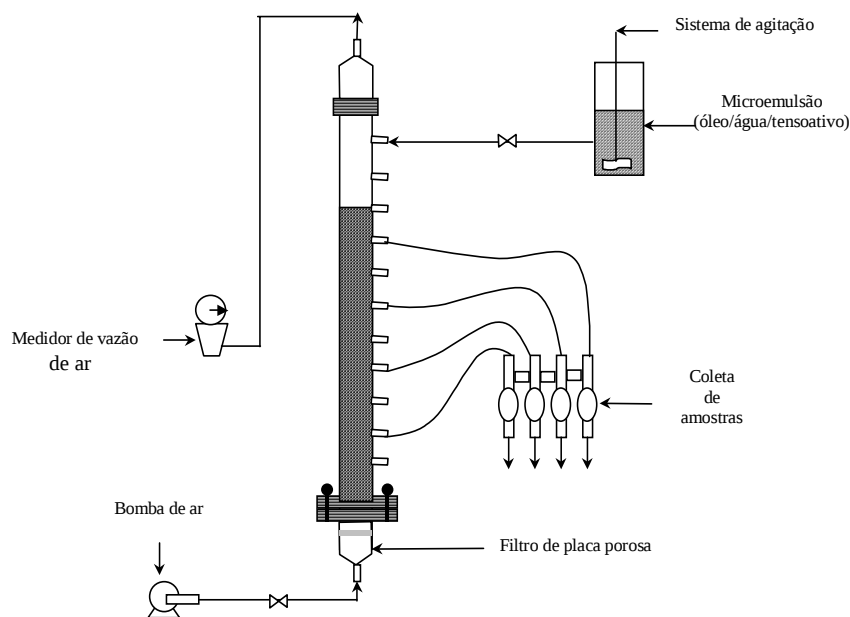


Figura 1. Coluna de flotação.

2.2. Preparação das Emulsões

Para estudar a influência da concentração ótima de tensoativo para processos contendo diferentes quantidades de óleo foi necessário preparar emulsões (óleo/água) com concentração definida. Para este fim, foi utilizado um sistema com agitação mecânica com rotação de 2000 rpm, impelidor do tipo par plana com diâmetro de 4 cm e eixo medindo 25 cm de comprimento.

Foram ainda realizados testes para comprovar a estabilidade das emulsões que, durante um período de 8 horas, não apresentaram decréscimo da concentração de óleo. Uma vez que os experimentos realizados tiveram duração de 1 hora e 30 minutos, as emulsões apresentaram estabilidade satisfatória.

2.3. Método para Analisar as Amostras

Para determinar a concentração de óleo no decorrer do experimento aplicamos a seguinte metodologia: coletamos 2 mL da amostra, adicionamos 5 mL de clorofórmio, agitamos por 10 min e após haver a separação de fase, coletamos a fase orgânica. Ainda centrifugamos durante 2 min e em seguida analisamos em um espectrofotômetro (U-2000/Hitachi) na região do UV-visível com um comprimento de onda de 260,8 nm.

3. Resultados e Discussões

3.1. Captura de Óleo

Com o intuito de estudar a influência de um tensoativo aniônico na captura de óleo em um processo de flotação, foram preparadas emulsões com concentração fixa de óleo (50, 100, 200 e 400 ppm) e se determinou a concentração ótima de tensoativo para cada uma das emulsões.

A eficiência de remoção de óleo (%E) foi obtida usando a equação 1 abaixo:

$$\%E = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) * 100 \quad (1)$$

em que, C_o é a concentração inicial de óleo no processo e C_f é a concentração de óleo no processo depois da flotação. As figuras 2, 3, 4 e 5 apresentam os resultados obtidos no estudo da captura de óleo, pode-se verificar que não há variação significativa da concentração de óleo após 30 minutos de flotação.

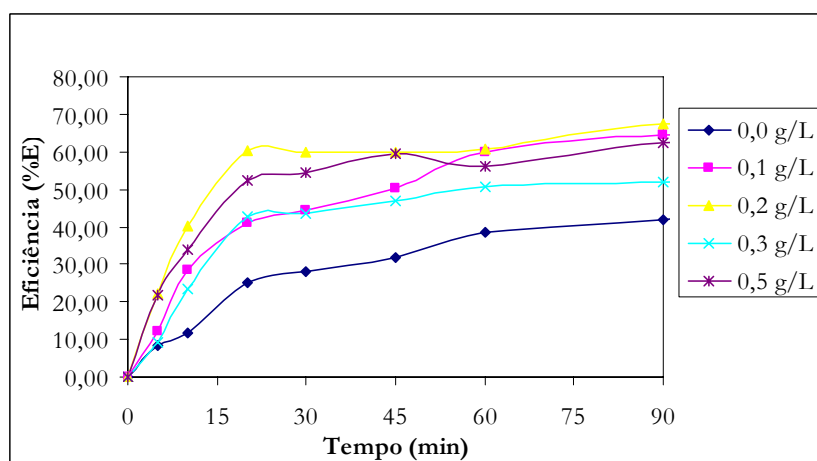


Figura 2. Eficiência de remoção de óleo em função do tempo utilizando uma vazão de borbulhamento de 700cm³/min para uma emulsão com 50 ppm (25 °C).

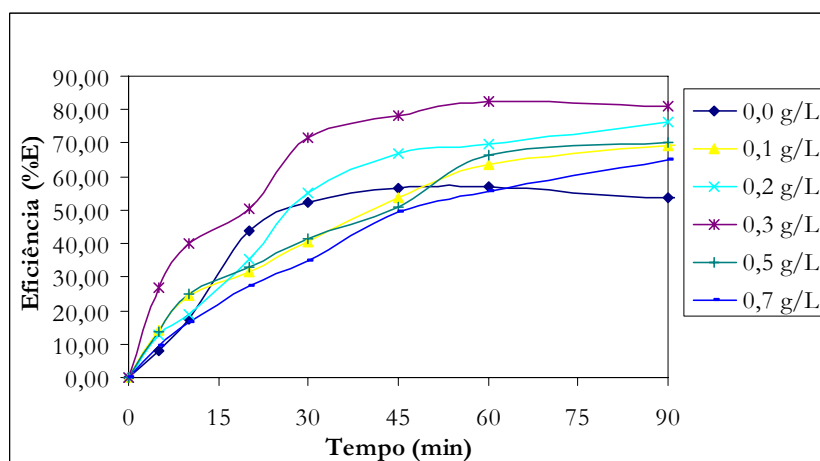


Figura 3. Eficiência de remoção de óleo em função do tempo utilizando uma vazão de borbulhamento de $700\text{cm}^3/\text{min}$ para uma emulsão com 100 ppm (25 °C).

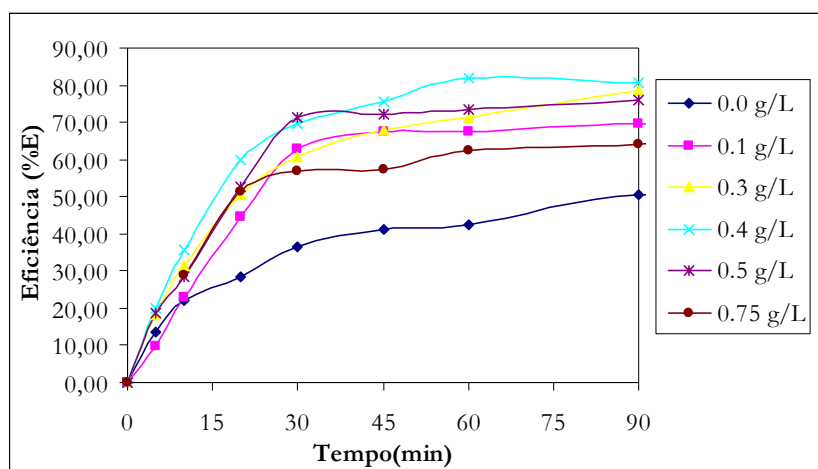


Figura 4. Eficiência de remoção de óleo em função do tempo utilizando uma vazão de borbulhamento de $700\text{cm}^3/\text{min}$ para uma emulsão com 200 ppm (25 °C).

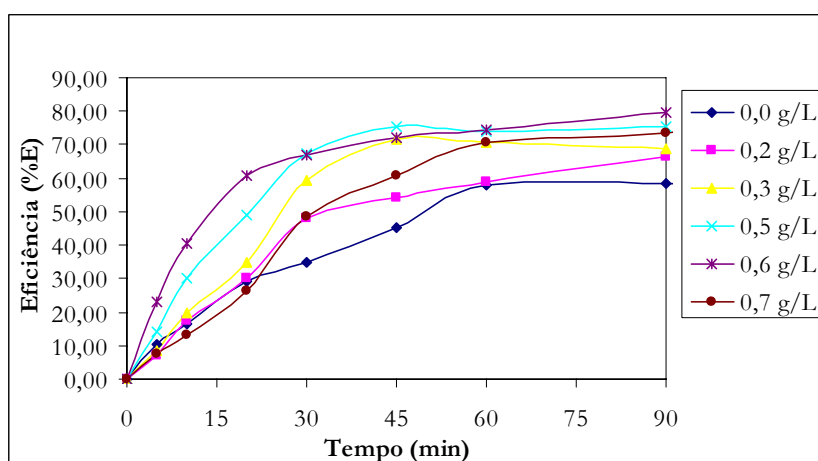


Figura 5. Eficiência de remoção de óleo em função do tempo utilizando uma vazão de borbulhamento de $700\text{cm}^3/\text{min}$ para uma emulsão com 400 ppm (25 °C).

Analisando os resultados apresentados neste trabalho, pode-se verificar que o aumento da concentração de tensoativo no processo não implica em maiores eficiência de remoção de óleo. De fato, o que ocorre é uma sinergia com relação à eficiência de remoção, sendo possível identificar duas regiões. Na primeira, de baixa concentração em tensoativo, tem-se a migração do mesmo para a interface óleo-água e ar-água. Neste caso, a presença dos tensoativos na interface reduz a tensão interfacial apenas o suficiente para promover a coalescência das gotículas de óleo, o que melhora a eficiência do processo. Já na segunda região, de alta concentração em tensoativo, ocorre a saturação interfacial, o que provoca a estabilização eletrostática das gotículas de óleo, dificultando assim a coalescência entre as mesmas. A estabilização eletrostática ocorre devido ao tensoativo em estudo ser iônico, o que favorece à formação de micelas diretas carregadas negativamente (tensoativo aniônico).

Pode-se ainda verificar, para as emulsões, que com o aumento da concentração de óleo no processo, é necessária uma concentração maior de tensoativo para se obter a eficiência ótima de remoção do óleo. Como, por exemplo, para emulsões com 50 ppm de óleo a concentração ótima de tensoativo foi 0,2 g/L, mas para os experimentos com emulsões contendo 100 ppm de óleo a eficiência ótima foi obtida com 0,3 g/L deste agente químico. Este fato pode ser explicado pelo fato de que quando no processo há uma maior quantidade de óleo, mais tensoativo é necessário para promover a coalescência das gotículas de óleo, o que viabiliza, conseqüentemente, a remoção de óleo.

Assim, pode-se verificar que existe uma concentração ótima de tensoativo para cada emulsão com diferente concentração de óleo inicial. Este fenômeno é muito interessante para o processo, devido à obtenção de altas eficiências de remoção de óleo utilizando baixas concentrações, fazendo com que este processo tenha maior possibilidade de ter

viabilidade econômica, pois se torna possível dimensionar a concentração do aditivo em função da concentração de óleo na água de produção.

3.2. Obtenção de Dados Cinéticos

É de fundamental importância estimar a variação da concentração de óleo em função do tempo para entender o mecanismo de remoção de óleo pelas bolhas de ar. Levando-se em consideração que a coluna opera à temperatura e volume constantes, foi proposto um modelo diferencial de 1ª ordem para descrever a cinética de remoção de óleo, dado pela equação:

$$-\frac{dC}{dt} = \kappa \cdot C \quad (2)$$

Integrando-se a equação acima, obtém-se uma equação linear cujo coeficiente angular é a constante cinética de 1ª ordem, dada em min^{-1} :

$$\ln C_o / C_t = \kappa \cdot t \quad (3)$$

Desta forma, plotando-se o $\ln C_o / C_t$ versus tempo, pode-se obter os valores de K, pela inclinação das retas, para cada experimento.

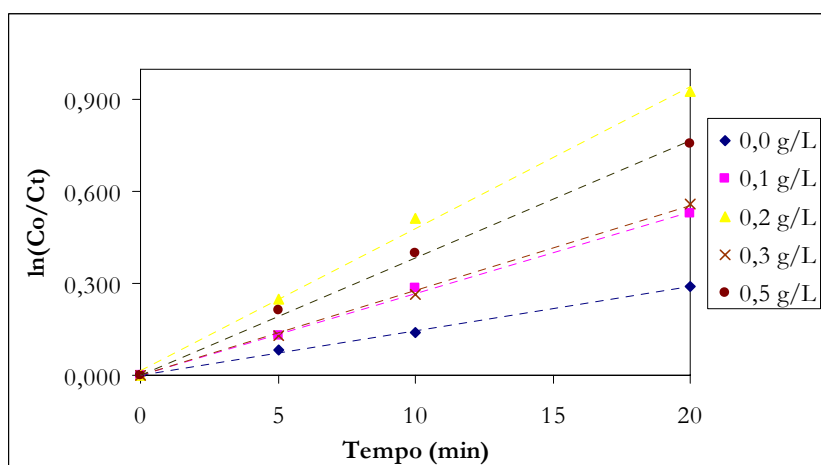


Figura 6. Comportamento cinético para a emulsão de concentração de óleo 50 ppm.

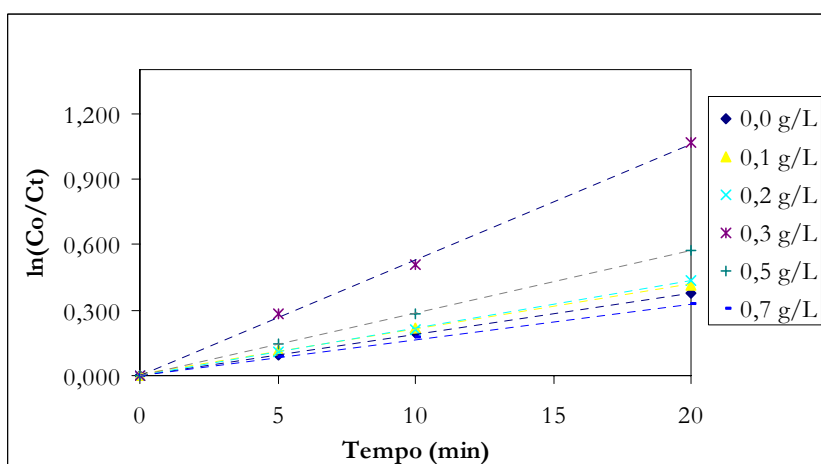


Figura 7. Comportamento cinético para a emulsão de concentração de óleo 100 ppm.

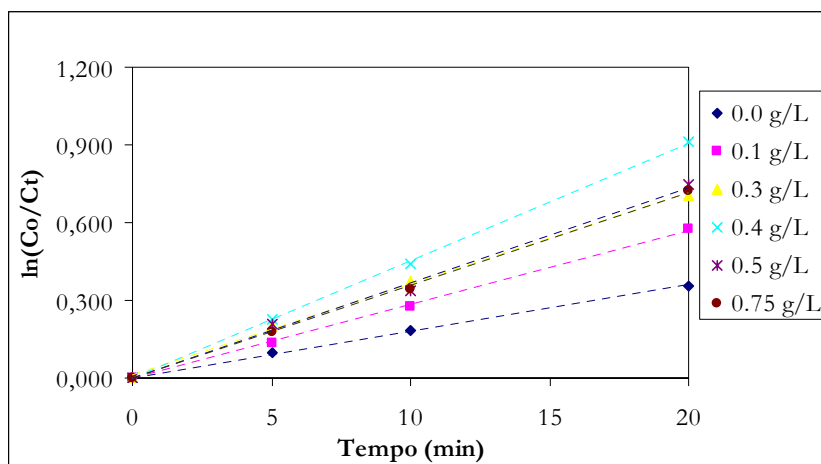


Figura 8. Comportamento cinético para a emulsão de concentração de óleo 200 ppm.

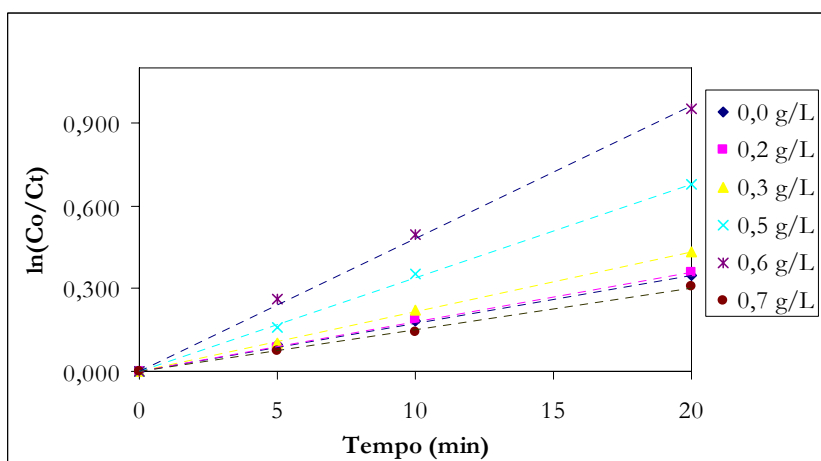


Figura 9. Comportamento cinético para a emulsão de concentração de óleo 400 ppm.

Estes resultados foram obtidos no intervalo de tempo de zero até vinte minutos por não ocorrer variação significativa da concentração de óleo após este período de tempo, para a grande parte dos experimentos.

Na Tabela 1, tem-se os valores de K para cada experimento. Desta forma, pode-se verificar que maiores valores desta constante implica em maior remoção do óleo. A constante cinética teve seu valor aumentado pelo acréscimo de tensoativo nos experimentos até um determinado ponto, a partir do qual este agente emulsificante contribuiu para estabilização das emulsões e, conseqüentemente dificultando a captura de óleo pelas bolhas de ar.

Tabela 1. Valores das constantes cinéticas de remoção de óleo para os experimentos com as emulsões e água de produção.

Emulsão 50 ppm		Emulsão 100 ppm		Emulsão 200 ppm		Emulsão 400 ppm		Água de produção	
C _s	K	C _s	K	C _s	K	C _s	K	C _s	K
0.0	0.0145	0.00	0.0188	0.00	0.0180	0.00	0.0175	0.00	0.0277
0.1	0.0268	0.10	0.0211	0.10	0.0284	0.20	0.0181	0.05	0.0512
0.2	0.0476	0.20	0.0216	0.30	0.0359	0.30	0.0215	0.10	0.1839
0.3	0.0276	0.30	0.0530	0.40	0.0454	0.50	0.0340	0.20	0.1132
0.5	0.0384	0.50	0.0285	0.50	0.0367	0.60	0.0481	0.30	0.0987
-	-	0.70	0.0165	0.75	0.0358	0.70	0.0152	0.50	0.0536

C_s – concentração de tensoativo; K – Constante cinética de remoção de óleo.

Pode-se constatar através da Tabela 1 que a constante cinética (K) de remoção de óleo é função da concentração de tensoativo, desta forma, com o aumento da concentração deste agente químico no processo, ocorre também acréscimo na constante cinética até a concentração ótima de tensoativo. Este fenômeno ocorre em função do AXT ser um tensoativo iônico, pois com o acréscimo da concentração deste no meio, a superfície das gotas do óleo começam a ser cobertas com as moléculas deste agente emulsificante, o que viabiliza a coalescência das gotículas de óleo, aumentando a constante K até o ponto de eficiência máxima. Entretanto, com o aumento contínuo da concentração do tensoativo utilizado ocorre uma estabilização eletrostática, o que dificulta consequentemente, o arraste das gotículas de óleo pelas bolhas de ar, causando uma diminuição da constante cinética K. Ainda da Tabela 1, verifica-se que as máximas constantes cinética foram obtidas para as concentrações ótimas de tensoativo determinadas no estudo da remoção de óleo, e que os valores são próximos de 0,05, salvo os valores para água de produção.

4. Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que quando se utiliza o tensoativo AXT para aumentar a eficiência do processo de flotação de óleo existe uma concentração ótima deste agente química no processo. Isto ocorre porque para uma emulsão com uma determinada concentração de óleo o tensoativo AXT estabiliza as gotículas de óleo, dificultando o arraste das mesmas pelas bolhas de ar. Fenômeno este explicado pelo fato deste tensoativo ter como característica estabilizar emulsões óleo/água.

Pode-se ainda verificar que existe um determinado ponto em que o sistema não arrasta mais óleo. Isto ocorre porque à medida que o óleo é arrastado, as gotículas de óleo que permanecem no seio da solução são menores, dificultando o processo de coalescência das mesmas e, consequentemente diminuindo a área superficial de contato bolha de ar/gotícula de óleo.

Verifica-se ainda que a cinética de remoção do óleo é de 1ª ordem, pois os dados são bem ajustados quando modelado com uma equação deste tipo, o que mostra que o arraste de óleo, na região em estudo, é linearmente dependente da concentração de óleo disperso.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de petróleo (ANP-PRH 14) pelo suporte financeiro concedido e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFRN).

6. Referências

- ARAÚJO, R. S. Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais: aplicação às reações de sulfatação e epoxidação. 216 p., Dissertação (Mestrado), Universidade federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1994.
- DANTAS, T. N. C. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. Elsevier Science Ltda, v.35, p.2219-2224, 2001.
- DANTAS, T. N. C. Gallium extraction by microemulsions. Talanta, v.56, p.1089-1097, 2002.
- FOGLER, S. Elementos de engenharia das reações químicas. 3. ed., São Paulo: LTC, p. 199-252, 2002.
- FLORÊNCIO, T. C. R. M. Desenvolvimento de processos para obtenção de novos tensoativos esterificados a partir de óleos vegetais. 112 p., Dissertação (Mestrado), Universidade federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.
- POMBEIRO, A. J. L. Técnicas e operações unitárias em química laboratorial. 3. ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p. 175-182, 1998.