

II-004 - TRATAMENTO DE EFLUENTES OLEOSOS POR PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS VISANDO O REÚSO: CONSIDERAÇÕES COM BASES EXPERIMENTAIS

Albérico Ricardo Passos da Motta⁽¹⁾

Engenheiro Civil e Engenheiro Sanitarista pela Universidade Federal da Bahia (UFBA). Mestre em Engenharia Ambiental pela Newcastle University (Reino Unido). Engenheiro de Meio Ambiente da Petrobras. Doutorando em Engenharia Industrial no Programa de Engenharia Industrial (PEI) da UFBA.

Cristiano Piacksek Borges⁽²⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Mestre em Engenharia Química pela UFRJ. Doutorado em Engenharia Química pela UFRJ. Professor do Programa de Engenharia Química do Instituto Alberto Luis Coimbra (COPPE) da UFRJ.

Karla Patricia de Oliveira Esquerre⁽³⁾

Engenheira Química – Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Mestre e Doutora em Engenharia Química – Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Pós-doutora em Engenharia Sócio-Ambiental – Hokkaido University (Hokudai, Japão). Professora do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós Graduação em Engenharia Industrial – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (EP/UFBA).

Asher Kiperstok⁽⁴⁾

Engenheiro Civil pelo TECHNION- Instituto Tecnológico de Israel, Mestrado e doutorado em Engenharia Química/ Tecnologias Ambientais pela Universidade de Manchester, Reino Unido, Coordenador do TECLIM, Rede de Tecnologias Limpas, Programa de Engenharia Industrial, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

Rafaela Oliveira Flores⁽⁵⁾

Acadêmica de Engenharia Química na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

Endereço⁽¹⁾: Av. Tancredo Neves, 1368, 8º andar, sala 805 – Caminho das Árvores - Salvador - BA - CEP: 41820-021 - Brasil - Tel: (71) 3797-5325 - e-mail: arpmotta@yahoo.com.br

RESUMO

As principais vantagens dos processos de separação por membranas (PSM) sobre os processos comumente adotados para tratamento de efluentes oleosos são: retenção de gotas de óleo com dimensões abaixo de 10 µm, baixos custos operacionais, o fato de dispensar a utilização de produtos químicos e a capacidade de gerar permeados com qualidade aceitável (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

O objetivo deste artigo é apresentar considerações técnicas sobre o tratamento de efluentes oleosos através dos PSM, para remoção de óleo, visando a reutilização dos efluentes em processos industriais, com base em testes realizados em uma unidade experimental de bancada.

A unidade utilizou um módulo submerso com membranas de microfiltração (MF), do tipo de fibra oca, instalado em um reservatório que era alimentado continuamente pelo efluente a ser testado. As membranas foram fabricadas a partir da polieterimida, possuindo uma área total de 0,5 m² e diâmetros de poros médio e máximo de 0,4 e 0,8 µm, respectivamente. Duas técnicas de atenuação de *fouling* foram utilizadas: borbulhamento de ar e retro-lavagem periódica.

Os testes foram realizados utilizando emulsão óleo em água (O/A) sintética com Teor de Óleos e Graxas (TOG) entre 100 e 200 mg.L⁻¹ e diâmetro de gotas entre 3 e 8 µm. Os parâmetros operacionais das membranas testados foram: diferença de pressão através das membranas (Δp_m), entre -0,12 e -0,30 bar, vazão de alimentação das membranas (Q_{am}), entre 30 e 120 L.h⁻¹ e fator de recuperação (Rec) de 0,75 e 0,90. Os parâmetros de avaliação da eficiência dos testes foram TOG no permeado (TOGp) e a queda de fluxo de permeado ao longo do tempo.

Os resultados mostraram que a o borbulhamento e a retrolavagem atenuam a queda de fluxo de permeado, problema inerente aos PSM e que resulta no aumento indesejado da frequência de limpeza química. Outro resultado importante foi a eficiência do processo, em termos de remoção de óleo, ou percentual de rejeito (%R). Neste estudo, o valor mínimo da eficiência encontrado foi de 96%. O valor médio de TOG encontrado no permeado (TOGp) foi de 5,6 mg.L⁻¹, o que representa uma qualidade muito boa para fins de reuso em processos industriais diversos, como lavagem de peças em oficinas mecânicas, a lavagem de veículos industriais e o abatimento de poeira.

PALAVRAS-CHAVE: Membranas, Microfiltração, Óleo em emulsão, Efluentes oleosos.

INTRODUÇÃO

O óleo pode estar presente nos efluentes sob a forma dispersa e dissolvida, sendo que o primeiro pode estar presente sob as formas livre e em emulsão. O óleo livre possui gotas de grandes diâmetros (acima de 100 μm) e, dessa forma, pode ser facilmente removido do efluente através de processos mais simples, como separadores gravitacionais. Por outro lado, o óleo em emulsão, está presente sob a forma de gotas de pequenos diâmetros (abaixo de 100 μm), podendo atingir valores bem reduzidos, na faixa de micrômetros ou submicrômetros. Sob essa forma, o óleo é mais difícil de ser separado da água, requerendo processos mais complexos e com custos mais elevados (SPIELMAN, SU, 1977; HONG *et al.*, 2003; BADER, 2007).

Nas instalações industriais, os processos mais comumente adotados para tratamento de efluentes oleosos são a flotação a ar precedida de adição de produtos químicos desemulsificantes (HONG *et al.*, 2003), centrífugas (TURANO *et al.*, 2002), hidrociclones (SAIDI *et al.*, 2012), coalescedores de leito (SOKOLOVIĆ *et al.*, 2009), separadores gravitacionais (STEWART; ARNOLD, 2011) e células eletrolíticas (HUOTARI; HUISMAN; TRAGARDH, 1999).

Entretanto, esses processos apresentam desvantagens, como o elevado tempo de residência requerido, a utilização de produtos químicos especiais e caros, a geração de resíduos sólidos e baixas eficiências, principalmente no caso de gotas com diâmetros na faixa de micrômetros ou submicrômetros (HONG *et al.*, 2003). O problema é ainda mais agravado quando estão presentes agentes tensoativos, comum em algumas emulsões O/A. Esses compostos fixam-se às superfícies das gotículas de óleo, aumentando as forças de repulsão entre elas (HONG *et al.*, 2003).

Para o óleo em emulsão, o processo mais comumente adotado na prática é a adição de produtos químicos desemulsificantes seguido de flotação a ar. Apesar da boa eficiência, contudo, esse processo apresenta algumas desvantagens como a utilização de produtos químicos, que podem ser caros, e a geração de lodo, que deve ser tratado e descartado de forma adequada (STEWART; ARNOLD, 2011).

Nessas condições, os PSM representam uma solução potencial para o problema do efluente oleoso com gotas de óleo em micro dimensões. O óleo emulsionado pode ser retido pela membrana por exclusão de tamanho, aumentando sua concentração na corrente de alimentação e facilitando a coalescência de gotas de óleo de dimensões micron e sub-microns em gotas maiores a fim de que essas possam ser facilmente separadas por gravidade (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008).

O objetivo deste artigo é apresentar considerações técnicas sobre o tratamento de efluentes oleosos através dos PSM, para remoção de óleo, visando a reutilização dos efluentes em processos industriais, com base em testes realizados em uma unidade experimental de bancada.

O desenvolvimento deste trabalho contou com o apoio e colaboração do Laboratório de Membranas da Coppe – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, da UFRJ e da Petrobras, através do laboratório de tratamento e reuso de águas (LARA), ligada ao Centro de Pesquisas Leopoldo Melo Miguez (Cenpes), e da Universidade Petrobras.

MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os detalhes do efluente sintético gerado, da unidade experimental de bancada, da limpeza química das membranas e das análises de laboratórios dos parâmetros testados e investigados.

O EFLUENTE GERADO

O efluente utilizado nos testes foi produzido por uma unidade geradora de emulsões (UGE), uma planta industrial que gera amostras de emulsão óleo em água (O/A) sintética. Essa planta fica instalada no laboratório de tratamento e reuso de águas (LARA) do Cenpes/Petrobras. A UGE tem condições de produzir efluentes

com diferentes TOG e com diferentes tamanhos de gotas de óleo, podendo-se alcançar até valores na faixa de 1 a 2 μm .

O óleo utilizado no preparo dessa emulsão foi petróleo leve, proveniente do campo de Roncador, no Rio de Janeiro, e com densidade baixa (API de 28,3°). Esse aspecto é de grande importância, em termos de facilidade de manuseio e de preparo do efluente oleoso a ser gerado como amostra.

A UNIDADE EXPERIMENTAL

Os recursos de aquisição de componentes e de montagem da unidade experimental de bancada utilizada neste estudo foram originários do Laboratório de Membranas da Coppe/UFRJ. A unidade ficou instalada no LARA/Cenpes, onde, ao longo do seu tempo de utilização, passou por uma série de serviços de manutenção e otimização.

A unidade experimental de bancada utilizada (figura 1) utiliza um módulo submerso com membranas de microfiltração, do tipo de fibra oca, instalado em um reservatório que foi alimentado continuamente pela emulsão a ser testada. A diferença de pressão para a permeação da água através das membranas foi gerada por uma bomba (B-1), que também foi utilizada para promover a retrolavagem. A alternância entre a operação nos modos normal e de retrolavagem foi realizada através da abertura e fechamento de quatro válvulas solenóides, que eram comandadas por um temporizador.

As membranas e o módulo de permeação foram fornecidos pela empresa PAM Membranas. As membranas foram fabricadas a partir da polieterimida. Seus principais dados foram área útil de permeação total de 0,5 m² e diâmetros de poros médio e máximo das fibras de 0,4 e 0,8 μm , respectivamente.

Para limpeza física das membranas e atenuação da formação de *fouling* foram utilizados dois métodos: o borbulhamento contínuo de ar na massa líquida contida no interior reservatório de alimentação e retrolavagem periódica. A retrolavagem foi realizada a cada 15 minutos de operação e durante um tempo de 15 segundos.

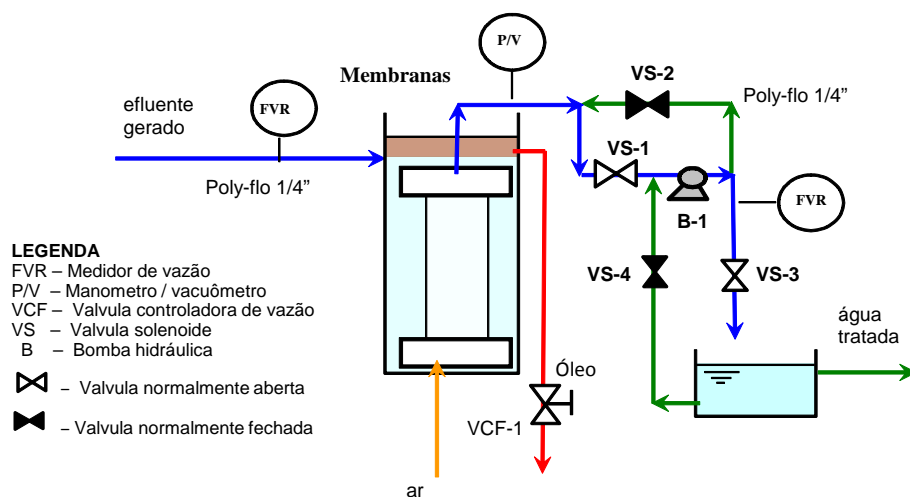


Figura 1: Fluxograma da unidade experimental para tratamento de efluentes oleosos através de membranas de microfiltração.

As condições operacionais testadas foram: TOG na corrente de alimentação das membranas (TOGam) variando entre 100 a 200 mg.L⁻¹; diâmetro de gotas de óleo (\varnothing_g) entre 3 a 8 μm ; diferença de pressão através das membranas (Δp_m) entre -0,12 e -0,30 bar, vazão de alimentação das membranas (Q_m) entre 30 e 120 L.h⁻¹ e fator de recuperação (Rec) de 0,75 e 0,90. Os parâmetros utilizados para avaliação da eficiência dos testes foram TOGp e a queda de J_p ao longo do tempo do teste, esse último, em função dos valores de TOGam e em de Rec aplicados.

LIMPEZA QUÍMICA DAS MEMBRANAS

O valor da permeabilidade hidráulica das membranas limpas foi de 150 a 200 L.h⁻¹.m⁻² bar, medida em água proveniente da rede de distribuição da concessionária local de água e previamente microfiltrada. A permeabilidade hidráulica das membranas era determinada após o término do tempo de uma corrida operacional que durava em torno de 7 horas, e após a realização dos procedimentos de limpeza química.

O objetivo da limpeza química foi recuperar a permeabilidade das membranas, reduzida ao longo do tempo de operação do sistema. O produto químico utilizado foi o comercialmente conhecido como Vanish ação O₂, cujo princípio ativo é o percarbonato de sódio.

ANÁLISES DE LABORATÓRIO E COLETA DE DADOS

As determinações de TOG foram feitas através da sua correlação com as medidas da turbidez, utilizando o turbidímetro portátil Hach 2100P. O objetivo do uso da turbidez foi a obtenção de um método simplificado e alternativo em substituição aos usuais métodos de medição de TOG através da absorbância e que utilizam extração prévia do óleo da emulsão através de um solvente, uma vez que os procedimentos para medição desses últimos são extremamente trabalhosos e consumidores de tempo.

Para tanto, foram preparadas várias amostras de óleo com concentrações variando entre 50 e 800 mg.L⁻¹ e, em seguida, medidos os valores da turbidez dessas amostras. Os resultados obtidos foram representados em uma curva que resultou em uma relação linear entre turbidez e TOG com um coeficiente de correlação de 0,92, considerado muito bom.

Para determinação do diâmetro de gotas, o equipamento utilizado foi o MALVERN MASTER SIZER, fabricado pela Malvern Instruments, com capacidade de determinação de diâmetro médio de partículas de 0,02 µm até 2.000 µm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente foi verificada a efetividade da retrolavagem, uma das técnicas utilizadas para limpeza física das membranas neste estudo. Para tanto, foi avaliada a variação da queda do fluxo de permeado (J_p) ao longo do tempo. Para homogeneização do fluxo de permeado inicial dos diferentes testes foi adotado o fluxo de permeado normalizado, obtido através da relação J_p/J_p-inicial, sendo J_p-inicial o fluxo de permeado no tempo inicial.

A figura 2, a seguir, apresenta as curvas comparativas de dois testes, um em que foi utilizada a retrolavagem e o outro em que não foi.

As condições do teste para essa avaliação foram: TOG_{am} de 200 mg.L⁻¹, e Δp_m de -0,12 bar e relação entre os tempos de operação e de retrolavagem de 15 minutos/15 segundos. Para essas condições, verifica-se que a queda de fluxo é reduzida consideravelmente, quando a retrolavagem é utilizada.

De acordo com a figura, verifica-se que o borbulhamento e a retrolavagem atenuam a queda de fluxo de permeado, problema inerente aos PSM e que resulta no aumento indesejado da frequência de limpeza química. Decorridas 5 horas de operação, quando se utiliza a retrolavagem, ocorre uma redução na queda de permeado de, aproximadamente, 25%.

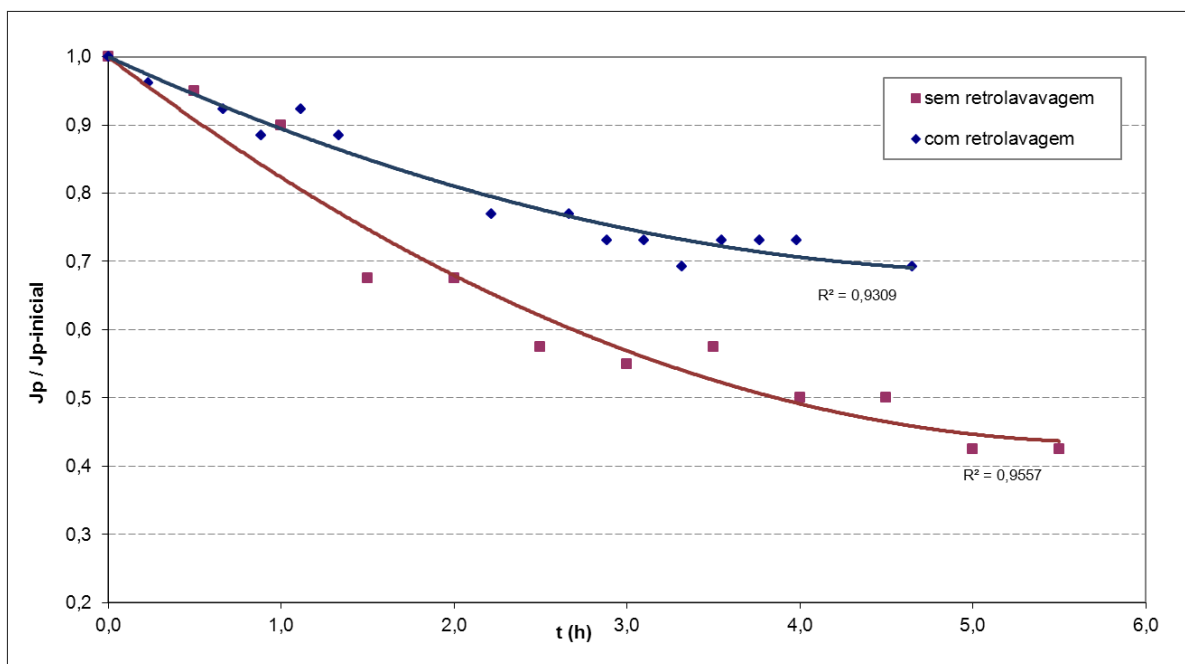


Figura 2: Comparação entre as quedas de fluxo ($J_p/J_{p\text{-inicial}}$) para condições de operação das membranas “sem” retrolavagem e “com” retrolavagem, ambos para TOGam de 200 mg.L⁻¹ e Δp_m de -0,12 bar.

Com relação à qualidade do permeado (efluente final), vários aspectos importantes puderam ser observados. Um deles é o TOG na corrente de permeado (TOGp), ou efluente final, cujos valores encontrados foram relativamente baixos. De um total de mais de 30 testes realizados, apenas um apresentou o TOGp acima de 20 mg.L⁻¹, valor este fixado como máximo permitido para TOG, pela Resolução Conama de número 357, do ano de 2005, atualizada na resolução 430 (BRASIL, 2005), a fim de que o efluente possa ser descartado nos corpos de água superficiais do país. Neste trabalho, o valor elevado encontrado, acima da citada resolução Conama, foi de 29,5 mg.L⁻¹.

Um aspecto relevante é que, de todos os testes realizados, o TOGp médio encontrado foi de 5,6 mg.L⁻¹. Esse valor representa um indicativo muito forte da possibilidade de reuso desses efluentes para fins industriais diversos, como lavagem de peças em oficinas mecânicas, a lavagem de veículos industriais e o abatimento de poeira.

Observou-se ainda, com relação a qualidade do permeado, que os valores de TOGp independem tanto do valor do TOGam quanto do Rec, para a faixa de valores desses últimos testadas e para as condições do teste. Para todos os valores testados o TOGp permaneceu em uma faixa muito boa e, de modo geral, abaixo de 10 mg.L⁻¹.

Em alguns dos testes foi verificado que determinados parâmetros influenciam no processo, em termos de queda de fluxo. A figura 3, a seguir, apresenta as curvas de queda de fluxo ($J_p/J_{p\text{-inicial}}$), ao longo do tempo, para pressão de -0,20 e diferentes valores de TOGam e Rec. De acordo com a figura, esses dois últimos parâmetros influenciam no fluxo de permeado, para as condições dos testes.

Com relação à influência do TOGam, verificou-se que para o maior dos dois valores testados (150 mg.L⁻¹) a queda do fluxo de permeado foi mais acentuada. Esse comportamento foi observado para ambos os valores de Rec testados (0,75 e 0,90). Isto pode ser explicado pelo fato de que, com um TOGam maior haverá um maior TOG na corrente de concentrado (TOGc), ou seja, um TOG maior no interior do tanque das membranas ou na saída do extravasor. Esse aumento do TOGc resulta em elevação da concentração de TOG próximo a superfície da membrana, aumentando, assim, a resistência ao transporte da água e do óleo, o que implica em maiores retenções da fase oleosa. Em outras palavras, o *fouling* da membrana se processará mais intensamente.

Deve ser destacado que a relação entre os valores de TOGc que correspondem aos TOGam de 150 e 100 mg/L¹, é de, aproximadamente 1,52, considerando-se o TOGp médio obtido para ambos os casos (5,6 mg.L⁻¹). Portanto, há um acréscimo de 52% da concentração de óleo no interior do tanque das membranas quando se compara uma elevação do TOGam de 100 para 150 mg.L⁻¹. Esse comportamento foi verificado para os dois valores de Rec adotados (0,75 e 0,90).

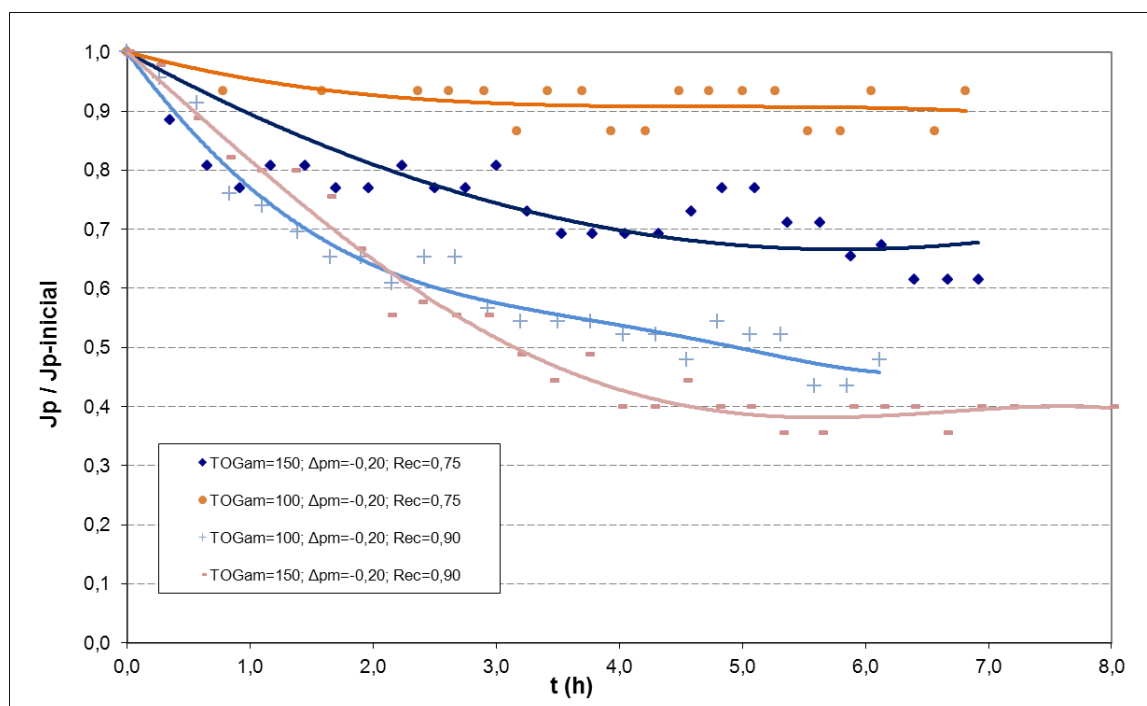


Figura 3: Queda de fluxo em função do TOGam e do fator de Recuperação.

O Rec também influencia na queda de fluxo de permeado. Verificou-se que para o maior dos dois valores testados (0,90) a queda do fluxo de permeado foi mais acentuada. Esse comportamento também foi observado para ambos os valores de TOGam testados. Esse fato também se deve a elevação da concentração de óleo no interior do tanque das membranas, o que faz com que o *fouling* seja intensificado.

Um aspecto importante a ser destacado é que, para as condições testadas, a influência do Rec na queda de permeado foi mais significativa que a do TOGam. A relação entre os valores de TOGc que correspondem aos Rec de 0,75 e 0,90 é de, aproximadamente, 2,50, considerando-se também o TOGp médio obtido para ambos os casos (5,6 mg.L⁻¹). Portanto, há agora, um acréscimo de 150% da concentração de óleo no interior do tanque das membranas quando se compara uma elevação do Rec de 0,75 para 0,90 mg.L⁻¹. Esse comportamento foi verificado para os dois valores de TOGam adotados (100 e 150 mg.L⁻¹).

Com relação ao fluxo de permeado, verificou-se que, em alguns casos, o mesmo decai ao longo do tempo com dois comportamentos distintos, caracterizando a existência de dois estágios. No primeiro estágio se verifica uma queda acentuada de valor, ocorrendo nas duas primeiras horas de duração do teste, enquanto que no segundo ocorre uma queda mais branda, tornando-se quase constante com o tempo.

Esse comportamento já era esperado. A possível causa do declínio rápido do fluxo é o bloqueio dos poros e a polarização de concentração (OHYA, 1998), sendo que o bloqueio dos poros pelas gotas de óleo é considerado o principal fator (CHAKRABARTY; GHOSHAL; PURKAIT, 2008). A queda de valor de Jp pode ser atenuada através da alteração da relação entre tempo de operação/tempo de retrolavagem, citada previamente.

A figura 4 mostra o declínio de fluxo para dois testes realizados, onde fica clara a ocorrência dos dois estágios de queda de fluxo de permeado.

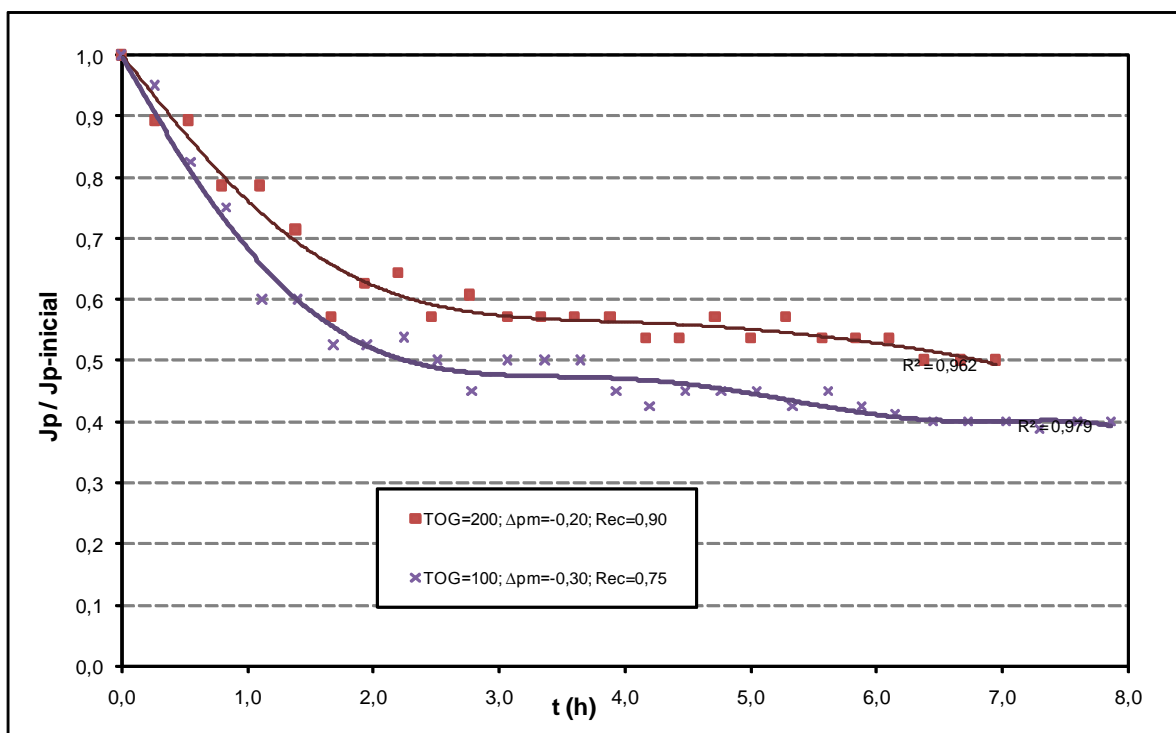


Figura 4: Queda de fluxo de permeado, para duas situações analisadas, com a ocorrência de dois estágios de decaimento do fluxo de permeado.

CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que os PSM representam uma importante técnica de remoção de óleo de efluentes.

Um dos aspectos mais relevantes do processo está na capacidade de retenção de emulsões com gotas de óleo com diâmetros abaixo de 10 μm como é o caso deste trabalho.

Outra vantagem do processo é a qualidade do efluente gerado, apresentando valores de TOG baixos a ponto de possibilitar o seu descarte nos corpos d'água superficiais de modo a atender a legislação e a ponto de dar um forte indicativo da possibilidade de reuso desses efluentes para fins industriais.

Entre as prováveis atividades consumidoras da corrente de permeado estão a água de reposição de torres de resfriamento, a lavagem de peças em oficinas mecânicas, a lavagem de veículos industriais e o abatimento de poeira.

Entre os aspectos do processo que merecem mais atenção para o seu aprimoramento, contudo, são os processos de limpeza física e química. O primeiro atenuaria ainda mais a queda do J_p ao longo do tempo, enquanto que o segundo reduziria a o tempo de parada da unidade, além do aumento da produção de água microfiltrada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations, Desalination, v. 208, n. 1-2, p. 159-168, May 2007.
2. BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 357 – 17 mar. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

3. CHAKRABARTY, B.; GHOSHALAND A. K.; PURKAIT, M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 325, n. 1, p. 427-437, Nov. 2008.
4. HONG, A.; FANE A. G.; BURFORD, R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions. *Journal of Membrane Science*, v. 222, p. 19-39, 2003.
5. HUOTARI, H. M.; HUISMAN, I. H.; TRAGARDH, G. Electrically enhanced crossflow membrane filtration of oily waste water using the membrane as a cathode. *Journal of Membrane Science*, v. 156, no.1, p. 49-60, 1999
6. OHYA, H. et al. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane. *Journal of Membrane Science*, v. 145, p. 1-14, 1998.
7. SAIDI, M. et al. Modeling of flow field and separation efficiency of a deoiling hydrocyclone using large eddy simulation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 112-113, 2012, p. 84-93.
8. SOKOLOVIĆ, R. M. S.; SOKOLOVIĆ, S. M; SEVIC, S. Oily water treatment using a new steady-state fiber-bed coalescer. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, n. 1, 15 Feb. 2009, p. 410-415.
9. SPIELMAN, L.A.; SU, Y.P. Coalescence of oil-in-water suspensions by flow through porous media, *Industrial Engineering & Chemical Fundamentals*. v. 16, n. 2, p. 272-282, 1997.
10. STEWART, M.; ARNOLD, K. *Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems*, p. 1-134, 2011.
11. TURANO, E. et al., An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater. *J. Membr. Sci.*, 209 (2) (2002), pp. 519-531.