# 1
# INTRODUÇÃO

Problemas ambientais que são gerados em toda a linha de processamento do óleo, desde o transporte até a obtenção do próprio óleo ocorrem devido a derrames e geração de efluentes. As maiores fontes de efluentes oleosos são as indústrias petroleiras, refinarias, manufatura de metais e maquinaria, processamento de alimentos e até mesmo as plataformas.

Os efluentes de processos de trabalho de metais contêm óleos de moagem, óleos de corte, fluidos lubrificantes e emulsões refrigeradoras, com um possível conteúdo de óleo solúvel e emulsionado que varia desde 100 $mg.L^{-1}$ - 5000 $mg.L^{-1}$. [1] Quando esses tipos de efluentes são descarregados num corpo receptor sem um prévio tratamento geram problemas ambientais, tais como os mostrados na tabela 1.1.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

Tabela 1-1 Efeito de descargas de efluentes oleosos. [2]

| **Efeito no meio ambiente** | **Efeito na saúde humana** | **Efeito nas indústrias e processos de tratamento de águas.** |
|---|---|---|
| 1) Óleo livre evita a penetração dos raios solares nas águas, gerando camadas que causam a morte da vegetação presente.<br>2) Águas oleosas evitam a transferência de oxigênio nos peixes, sendo fatal.<br>3) Causa odores nauseabundos. | **1) Consumo de águas oleosas não tratadas causa problemas na saúde, até mesmo o câncer.**<br>**2) Contato da pele com águas oleosas causa câncer de pele.**<br>3) A ingestão de peixes contaminados por óleos tóxicos causa náuseas e vômitos. | 1) A presença de água oleosa nos processos de geração de vapor e resfriamento gera espumas que causam super aquecimento de tubulações, resultando numa baixa transferência de calor.<br>2) Óleo livre ou emulsionado podem danar equipamentos como filtros e trocadores de íons diminuindo a efetividade do processo.<br>3) No tratamento biológico uma camada de óleo é aderida ao microorganismo criando uma resistência adicional à transferência de oxigênio e nutrientes à biomassa. |

A formação de emulsões nesses efluentes é inevitável. Uma emulsão pode ser gerada de duas formas: por estabilização mecânica – formada pelas forças de cisalhamento entre as partículas – e a química, quando um agente químico fornece essa estabilidade à emulsão, geralmente um surfatante. A tabela 1.2 mostra os tipos de emulsões que poderiam estar presentes num efluente.

Eis aqui uma definição clássica de emulsão: dispersão de um líquido não miscível em outro em forma de gotas com diâmetros, geralmente, maiores de 0,1 μm, que através de aditivos (surfatantes, tensoativos, sólidos finamente divididos, etc.) reduzem a tensão interfacial entre os dois líquidos alcançando a estabilidade. Comumente, os agentes químicos consistem de uma molécula anfifílica que contêm grupos hidrofóbico e hidrofílico.

Tabela 1-2 Tipos de emulsão de acordo ao óleo existente em água. [2]

| **Óleo Livre** | **Óleo mecanicamente emulsionado** | **Óleo quimicamente emulsionado** | **Óleo dissolvido** |
|---|---|---|---|
| Não miscível com água; flutua rapidamente até a superfície; forma largas camadas de gotas. | Presente em água devido ao alto cisalhamento; estabilizado por cargas elétricas. | Miscível com água; estabilizada por surfatantes. | Óleo solúvel em água; água translúcida e transparente; remoção por filtração e outros. |
| 50 μm. | 20-150 μm. | < 20 μm. | < 5 μm. |
| Macro-emulsão | Micro emulsão | Micro emulsão | Mini emulsão |

No caso das emulsões óleo em água (O/W), o reagente é geralmente um óleo mineral. Como resultado da adsorção destes reagentes, as gotículas de óleo geram uma carga em sua superfície, causando forças de repulsão entre as gotículas. Essas forças de repulsão explicam a estabilidade das emulsões. [3]

Para uma emulsão ser estabilizada quimicamente deve se superar a concentração crítica micelar do surfatante presente na solução (ver tabela 1.3), dando assim, lugar a formação das micelas que dissolvem o óleo na sua parte lipofílica (parte interna), como pode ser visto na figura 1.1.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

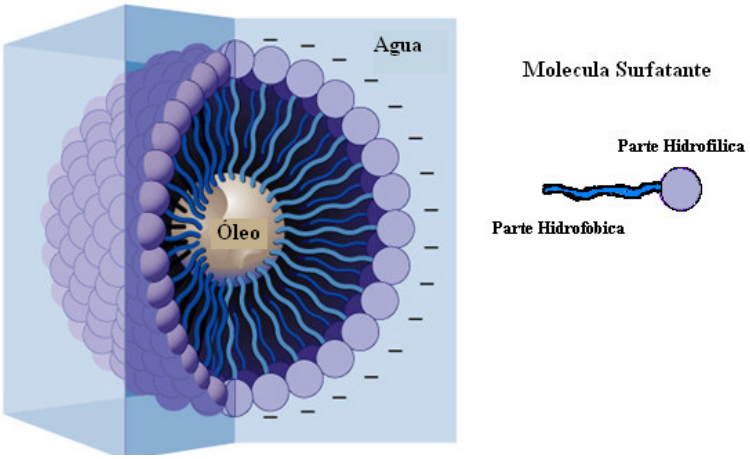


Figura 1-1Estrutura de uma Micela

Tabela 1-3 Valores típicos de CMC (molar) [4, 5]

| Componente | CMC (mol/l) |
|---|---|
| Dodecil Sulfato de Sódio. | $8.1 \times 10^{-3}$ |
| Tetradecil Sulfato de Sódio. | $2.05 \times 10^{-3}$ |
| Cloreto docecil amônia. | $1.47 \times 10^{-2}$ |
| Bromato Hexadecil de trimetilamônia | $9.20 \times 10^{-4}$ |
| álcool dodecil Polioxietileno(6) | $8.7 \times 10^{-5}$ |
| p-tert-octil benzeno Polioxietileno(10) | $3.35 \times 10^{-4}$ |
| Oleáto de Sódio. | $1.8 \times 10^{-3}$ |
| Estereato de Potássio | $4,5 \times 10^{-4}$ |
| Dodecilamina | $1,3 \times 10^{-2}$ |
| Octadecilamina | $4,0 \times 10^{-4}$ |

Os sistemas de tratamento de efluentes objetivam primordialmente em atender à legislação ambiental, e, em alguns casos, ao reuso de águas.

Os processos podem ser classificados da seguinte maneira: físicos, químicos e biológicos (dependendo da natureza dos poluentes a serem removidos e/ou das operações unitárias utilizadas para o tratamento). [6]

## Processos físicos

São os processos que basicamente removem os sólidos em suspensão sedimentária e flutuantes através de processos físicos, tais como:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

- Gradeamento;
- Peneiramento;
- Separação de óleos e gorduras;
- Sedimentação;
- Flotação.

Também são processos físicos aqueles capazes de remover a matéria orgânica e inorgânica em suspensão coloidal e reduzir ou eliminar a presença de microrganismos. São eles:

- ✓ Processos de filtração em areia;
- ✓ Processos de filtração em membranas (micro filtração e ultrafiltração).

**No caso da demulsificação, temos:** [4]

- ✓ Separação gravimétrica;
- ✓ Separação por camada fibrosa ou granular;
- ✓ Centrifugação;
- ✓ Ultrafiltração;
- ✓ Congelamento;
- ✓ Flotação por ar;
- ✓ Coalescência elétrica.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

## Processos químicos

Esses processos requerem o uso de reagentes químicos, tais como: agentes de coagulação, floculação, neutralização de pH, oxidação, redução e desinfecção. Esses agentes, através de reações químicas, promovem a remoção dos poluentes ou condicionam o efluente a ser tratado nos processos subseqüentes. Os principais processos encontram-se listados a seguir: [6]

- Clarificação química (remoção de matéria orgânica coloidal, incluindo os coliformes);
- Eletrocoagulação (remoção de matéria orgânica, inclusive de compostos coloidais, corantes e óleos/ gorduras);
- Precipitação de fosfatos e outros sais (remoção de nutrientes) pela adição de coagulantes químicos compostos de ferro e/ou alumínio;

- Cloração para desinfecção;
- Oxidação por ozônio, para a desinfecção;
- Redução do cromo hexavalente;
- Oxidação de cianetos;
- Precipitação de metais tóxicos;
- Troca iônica.

Os processos químicos mais relevantes para o tratamento de efluentes com conteúdo de óleo são a eletrocoagulação e o tratamento químico.

## Processos biológicos

Os processos de tratamento biológicos têm como princípio utilizar a matéria orgânica em suspensão e a dissolvida como substrato para microorganismos, os quais transformam essa matéria em gases, água e em novos microorganismos. As bactérias, os fungos e os protozoários, são exemplos desses tipos de seres.

Os microorganismos, através de mecanismos de produção de polímeros, formam flocos biológicos mais densos que a massa líquida, da qual se separam com facilidade.

A seleção de processo de tratamento de efluentes ou combinação depende dos seguintes fatos: [7]

1. Características do efluente, considerando a forma do poluente (suspendido, coloidal, ou dissolvido), o nível de biodegradação e a toxicidade dos componentes orgânicos e inorgânicos;
2. Qualidade requerida do efluente;
3. Custos e disponibilidade de terras para qualquer problema no tratamento do efluente (um ou mais combinações de tratamentos podem produzir o efluente desejado).

O tratamento de efluentes pode ser dividido em tratamento primário, secundário, e terciário, como mostrado na tabela 1-4, em cada um dos tratamentos encontram-se diferentes processos, como exemplificado na tabela 1-5; a escolha

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

de cada um e a combinação desses processos varia de acordo com as características do efluente e os requisitos desejados do tratamento.

O tratamento tradicional de efluentes em refinarias é baseado em métodos mecânicos e físico-químicos, tais como a separação água-óleo e coagulação, seguida por tratamento biológico dentro de uma planta de tratamento integrada de lamas ativas. [8]

Tabela 1-4 Tratamento dos tipos de emulsões óleo – água. [2]

| Tratamento Primário | Tratamento secundário | Tratamento terciário |
|---|---|---|
| Separação de óleo livre flutuante, disperso e frações solúveis; uso de sedimentação, flotação e centrifugação. | Quebra da emulsão óleo - água para remover o óleo disperso; uso de tratamento químico e filtro de coalescência ou outras técnicas. | Remoção de frações de óleo solúvel finamente dispersado; Uso de ultra-filtração, tratamento biológico, adsorção de carvão ativado e outros. |

Tabela 1-5 Sumário dos processos para remoção de óleo.

| Processo | Vantagens | Desvantagens |
|---|---|---|
| **Separador Gravimétrico**<br>▪ Api;<br>▪ Separador chapa corrugado. | Econômico e de simples operação. | Eficiência limitada; susceptível à condições quentes. |
| **Flotação por ar:**<br>▪ Flotação por ar dissolvido;<br>▪ Flotação por ar induzido. | Manuseio de altas concentrações de lamas. | Problema de disposição de lamas quando é usado um coagulante;<br>Uso de agentes químicos. |
| **Filtração** | Manuseio de altos sólidos. | Requer retro-lavagem. |
| **Coagulação química, Flotação e sedimentação** | Manuseio de alta concentração de sólidos em suspensão. | Uso de agente químico; produção de lamas;<br>Alto custo. |
| **Ultrafiltração** | Remoção de óleo solúvel. | Baixas taxas de fluxo;<br>Redução da vida das membranas. |
| **Tratamento biológico** | Remoção de óleo solúvel;<br>Alta tolerância para graxas e óleo. | Requer pré-tratamento. |
| **Adsorção com carvão** | Remoção de óleo livre e solúvel;<br>Alta eficiência. | Requer re-geração;<br>Alto custo. |
| **Eletrocoagulação** | Remoção de óleo solúvel, DQO, DBO;<br>Alta eficiência;<br>Baixo custo. | Troca constante dos eletrodos de sacrifício. |
| **Eletroflotação** | Remoção de óleo solúvel;<br>Alta eficiência;<br>Baixo custo;<br>Não apresenta problemas com disposição de lodos. | Troca constante dos eletrodos de sacrifício. |

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

Quando o óleo está emulsionado não pode ser tratado convencionalmente, devendo ser utilizados tratamentos químicos para a desestabilização das partículas. Os métodos de desestabilização química envolvem a adição de agentes coagulantes no efluente, promovendo a quebra da emulsão. Tal fato ocorre devido à redução da carrega superficial das gotas, o que causa a coalescência das gotículas de óleo e a subseqüente separação da fase aquosa da fase oleosa por sedimentação convencional ou flotação com ar dissolvido. [3]

O processo de eletrocoagulação é uma tecnologia bem complicada. Apesar de ter sido bastante usada por mais de um século, ainda não se tem um domínio dos princípios envolvidos. Pouco se conhece das regras do desenho do reator, e, menos ainda para poder gerar um modelo de contato. A principal causa desta situação é o fato da eletrocoagulação ser uma tecnologia que fica na interseção de três tecnologias fundamentais: eletroquímica, coagulação e flotação. Então, deve-se quantificar e explicar as interações chaves entre estas três tecnologias.

A figura 1.2 (diagrama de Venn) tem como objetivo mostrar como a complexidade da eletrocoagulação pode ser simplificada. Fenômenos relevantes, métodos e ferramentas de caracterização são mostrados em cada lóbulo desse diagrama, enquanto nas interseções são apresentados os conhecimentos vinculados aos fundamentos de cada área. A cinética e o modelo de contato são os principais temas a serem desenvolvidos. Esse modelo de contato descreve como as diferentes espécies presentes (coagulantes, poluentes e bolhas) se mexem e ficam em contato umas com as outras. [9]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA

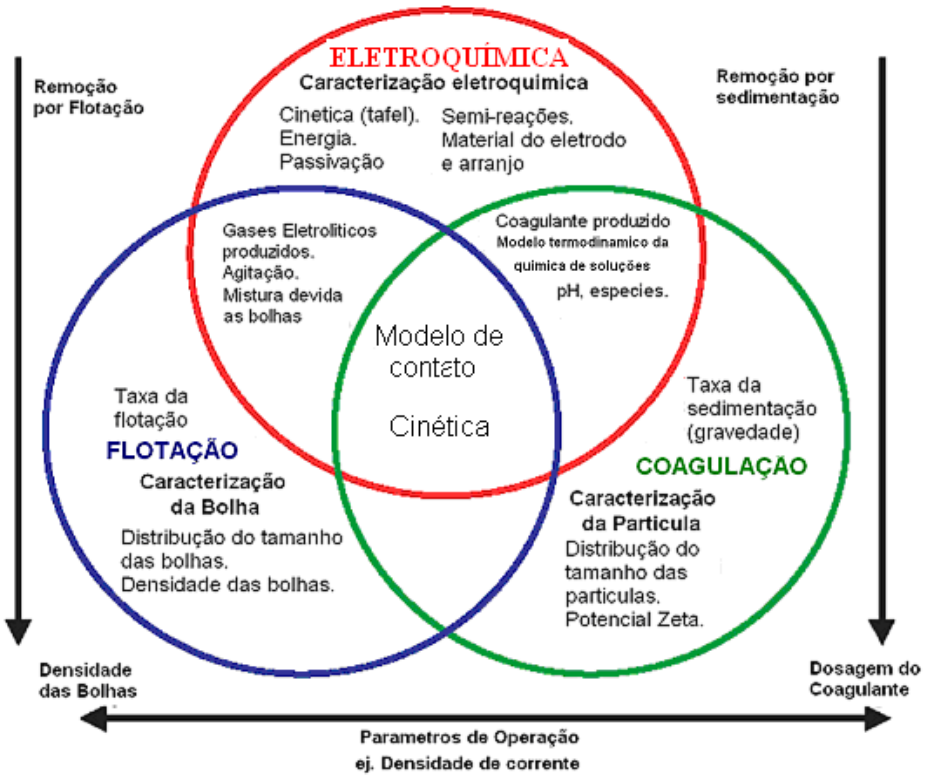


Figura 1-2 Ciências aplicadas na eletrocoagulação. [9]

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0612045/CA