

TRATAMENTO DE EMULSÕES ÓLEO/ÁGUA UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

J. F. F. da Paixão¹, V. C. Silva¹, J. S. Albuquerque¹, C. E. Pereira¹, B. V. Sousa¹

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande
Rua Aprígio Veloso, 882, Bairro Universitário, CEP: 58429-900 – Campina Grande -
PB – Brasil, josiferreirapaixao@gmail.com

RESUMO

As águas oleosas provenientes dos processos offshore e onshore representam um sério problema para o ecossistema marinho, sendo necessário um tratamento prévio para reutilização ou descarte dessas águas. O principal problema é desenvolver métodos de separação mais eficientes e de baixo custo. O carvão ativado têm se mostrado como ótimo adsorvente devido a sua alta porosidade e larga superfície interna localizada dentro da rede de poros. O objetivo deste trabalho é aplicá-lo como adsorvente na remoção óleo/água. Foram preparadas emulsões em diferentes concentrações seguindo um planejamento fatorial 2² com três pontos centrais em um sistema de banho finito. Os resultados do DRX identificaram a formação de estruturas amorfas. Enquanto que por meio do MEV acoplado ao EDS, verificou-se que o material apresentava lâminas com a presença predominante de carbono. As concentrações de óleo nas emulsões, após o tratamento, apontou um alto potencial de remoção e capacidade de adsorção.

Palavras-Chaves: Carvão ativado, adsorção, Planejamento fatorial, emulsão óleo/água.

INTRODUÇÃO

Atualmente, os derramamentos de petróleo são responsáveis, anualmente por 10% da poluição global dos oceanos o que representa um sério problema para o ecossistema marinho ⁽¹⁾. Neste contexto torna-se necessário o desenvolvimento de

tecnologias para o tratamento destas águas contaminadas seja para uma posterior utilização ou até mesmo descarte sem que venha causar danos ao ecossistema. Hoje, existem muitas técnicas de tratamento de efluentes já consagradas como, por exemplo, a precipitação físico-química, filtração em meios porosos, tratamentos biológicos típicos, novas tecnologias como a micro, nano e ultrafiltração por membranas, osmose reversa, ozonização e muitas outras que gradativamente buscam o seu lugar no mercado ⁽²⁾.

O principal problema é a demanda por inovações tecnológicas mais econômicas e eficientes para o controle dos impactos ambientais. Diante disto um método que tem mostrado algumas vantagens sobre outras operações de separação no tratamento de emulsões óleo/água é a adsorção. Dentre as vantagens de aplicação deste método estão o baixo consumo de energia, a possibilidade de separação de misturas com azeotropia, a não necessidade de uso de outros componentes para ajudar a separação, entre outras ⁽³⁾.

Muitos materiais têm sido usados nos últimos anos para remover o óleo de águas residuais. Estes incluem carvão ativado ⁽⁵⁾, argilas ⁽²⁾, bentonitas ⁽⁶⁾ e membranas ⁽⁷⁾. Dentre estes materiais o que têm se mostrado ser um ótimo adsorvente é o carvão ativado, devido a sua alta porosidade e larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos ⁽⁴⁾.

Carvão ativado

O carvão ativado (C.A.) é um material obtido a partir da decomposição térmica de uma variedade de materiais carbonáceos encontrados na natureza e possui algumas características em particular que são a grande área superficial, alta porosidade e os grupos químicos presentes em sua superfície que determinam os tipos de interações com os adsorvatos, participando de forma mais específica da capacidade de adsorção do sólido. Além disto, são versáteis e excelentes adsorventes e no tratamento de água a sua aplicação concentra-se em remoção de cor, odor, sabor e na separação de compostos orgânicos e inorgânicos indesejáveis ⁽⁷⁾.

Os grupos químicos presentes na superfície do carvão podem variar de acordo com a matéria prima precursora e o seu processo de ativação, que irão determinar o tamanho dos poros e a área específica, podendo ultrapassar valores de

1000 m²g⁻¹ para esta última. Além disso, esse adsorvente é basicamente hidrofóbico e altamente organofílico devido sua superfície não polar ⁽³⁾.

A interação adsorbato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido, devido a dispersão de seus sítios ativos e da adsorvidade. O caráter não polar da superfície no carvão ativado é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do carvão (por exemplo: oxidação ou incorporação de novas funções orgânicas), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorbato ⁽⁸⁾.

Quanto à estrutura química do C.A. esta é basicamente constituída por uma base grafítica, em que os vértices e as bordas podem acomodar uma série de elementos, tais quais, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que se apresentam como grupos funcionais. Esta estrutura pode ser visualizada como faixas de compostos aromáticos, ligadas entre si, assemelhando-se a uma mistura de “raspas de madeira” com espaços vazios de dimensões variáveis entre as camadas, constituindo os poros ⁽⁵⁾.

OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar e aplicar carvão ativado como material adsorvente no tratamento de emulsões sintéticas óleo/água.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das emulsões óleo/água

Para a obtenção das emulsões nas concentrações de óleo de 100, 150 e 200 ppm utilizou-se o óleo lubrificante mineral da PETROBRAS. Após a realização de cálculos obteve-se as concentrações iniciais de óleo em solução, sendo a concentração inicial uma das variáveis independentes para a realização do planejamento fatorial com pontos centrais. Foram preparadas amostras de 200 mL de água e sob agitação foi adicionado o cloreto de sódio (NaCl) na concentração de 5000 ppm para simular a salinidade da água do mar. Após a adição do óleo, as amostras foram agitadas à 17000 rpm por 20 minutos para garantir a completa

formação da emulsão água e óleo. As Tabelas 1 e 2 apresentam a matriz das variáveis de entrada utilizadas no Planejamento fatorial, suas codificações e os níveis reais para cada variável do sistema de adsorção em banho finito, para o óleo sobre o carvão ativado.

Tabela 1 - Níveis reais e codificados das variáveis do Planejamento fatorial 2².

Variáveis	Níveis
Concentração de óleo em solução (ppm)	(-1) = 100
	(0) = 150
	(+1) = 200
Tempo de agitação	(-1) = 1 hora
	(0) = 2 horas
	(+1) = 3 horas

Tabela 2 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2² incluindo o ponto central.

Variáveis	Concentração inicial (C ₀)	Tempo de agitação (A)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Realização dos ensaios de banho finito

Os ensaios foram realizados seguindo-se a matriz de ensaios. Pesou-se 0,5 g de carvão ativado e colocou-a em contato com 50 mL das emulsões com concentrações de 100, 150 e 200 ppm. O conjunto (emulsão óleo/água + carvão ativado) foi mantido sob agitação mecânica média em uma mesa agitadora durante os tempos de 1, 2 e 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema.

Percentual de remoção (%Rem) e capacidade de remoção (q_{eq})

A porcentagem de remoção (%Rem) e a capacidade de remoção (q_{eq}) foram obtidas através das Equações (A) e (B), respectivamente.

$$\% \text{ Rem} = \left(\frac{C_R - C_F}{C_R} \right) \times 100 \quad (\text{A})$$

Em que:

%Rem: porcentagem de remoção;

C_R : concentração inicial (ppm);

C_F : concentração final (ppm).

$$q_{eq} = \frac{V}{m} (C_R - C_F) \quad (\text{B})$$

Em que:

q_{eq} : Capacidade de remoção (mg de óleo/g do adsorvente);

V: Volume de solução (mL);

m: massa de adsorvente (g);

C_R : Concentração inicial (ppm);

C_F : Concentração no equilíbrio (ppm).

Caracterizações do Carvão ativado

Os materiais foram submetidos às seguintes caracterizações: Difratomia de Raios X (DRX), Micrografia Eletrônica de Varredura acoplada ao EDS e Análises de concentração de óleo por Espectrofotometria de infravermelho utilizando o equipamento HORIBA OCMA-350.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difratometria de Raios X (DRX)

A partir da difratometria apresentada na Figura 1 observou-se um ombro seguido de pico que é característico do quartzo - alfa com um espaçamento de 3,34 Å e, logo em seguida, a presença de um pico alargado com um espaçamento 2,082 Å característico do hidróxido de alumínio.

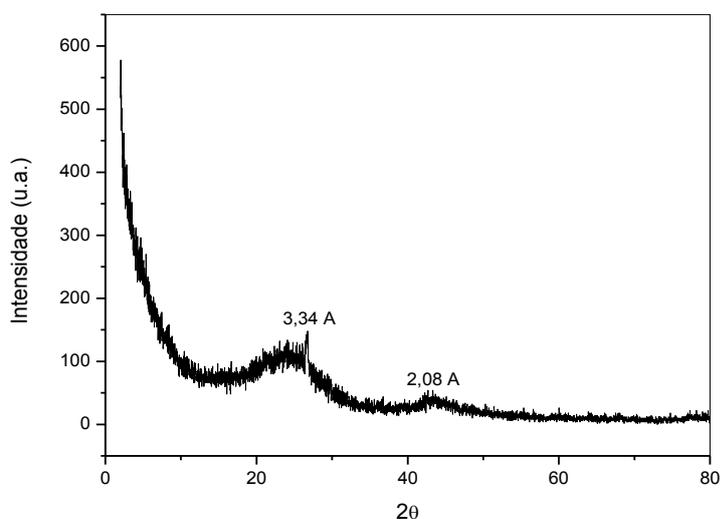


Figura 1 – Difratometria de raios X para o carvão ativado.

Micrografia Eletrônica de Varredura - MEV

Por meio da micrografia do carvão ativado que esta apresentada na Figura 2 é possível observar uma uma morfologia não uniforme com superfície irregular composta por lâminas e placas variando entre 11,66 e 33,8 µm.

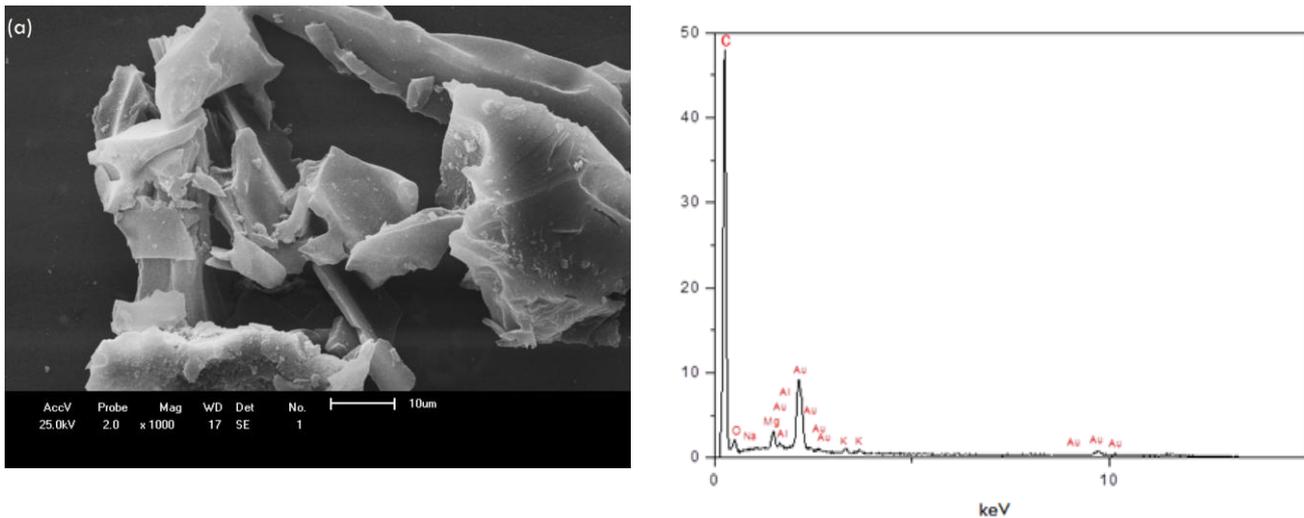


Figura 2 – (a) Micrografia do carvão ativado (b) Espectrograma

Com o MEV acoplado ao sistema de espectroscopia de energia dispersiva por raios X (EDS), foi possível determinar a concentração percentual de alguns elementos químicos presentes na estrutura do carvão ativado. Na Figura 2 (b) e na tabela 3 estão apresentados os elementos químicos encontrados na amostra.

Tabela 3 – Composição elementar para o carvão ativado.

Elemento	% massa
C	77,69
O	17,82
Na	0,78
Mg	0,44
Al	2,24
K	1,04

Por meio do EDS foi possível identificar um maior percentual de carbono (77,7%) que é característico dos carvões ativados, o que favorece a reações com compostos orgânicos ⁽⁹⁾.

Análises de concentração de óleo por Espectrofotometria de infravermelho

Os resultados obtidos para a capacidade e a porcentagem de remoção estão apresentados na Tabela 4 e na Figura 3.

Tabela 4 – Resultados obtidos a partir do Planejamento fatorial 2².

Emulsão + Carvão ativado	C. teórica (C ₀)	Tempo de agitação (horas)	C. real (C _r)	C. final (C _f)	(%Rem)	q _{eq} (mg/g)
Ensaio 1	100	1	122	53,18	56,4	6,882
Ensaio 2	200	1	161	31,74	80,28	12,926
Ensaio 3	100	3	122	72,84	40,29	4,916
Ensaio 4	200	3	161	82,42	48,8	7,858
Ensaio 5	150	2	126,82	26,48	79,12	10,034
Ensaio 6	150	2	126,82	13,4	89,43	11,342
Ensaio 7	150	2	126,82	93,94	25,83	3,288

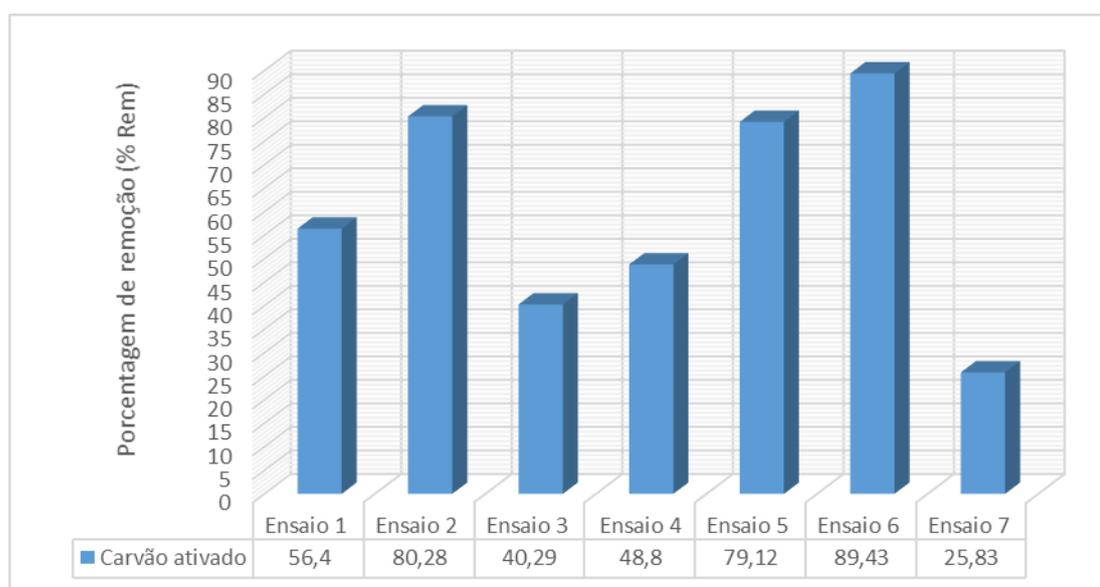


Figura 3 – Percentual de óleo removido em amostras de emulsões sintéticas óleo água por adsorção em carvão ativado em pó.

Por meio da Tabela 4 observou-se que os melhores resultados de percentual de remoção (% Rem) utilizando o carvão ativado como adsorvente nas emulsões sintéticas foram os ensaios 5 e 6 com 78,12% e 89,43%, respectivamente, evidenciando a capacidade do adsorvente em remover compostos orgânicos. Para a capacidade de remoção (q_{eq}), os melhores resultados foram para os ensaios 2 e 6, com 12,93 e 11,34 mg/g, respectivamente, demonstrando uma maior adsorção de

óleo por grama de adsorvente. Foi possível verificar também que o percentual de remoção aumentou até que se atingisse 2 horas de contato adsorvente/adsorbato. Este fato pode ser atribuído a formação de gotículas muito pequenas que apresentam dificuldades de remoção devido à hidrodinâmica no meio ⁽¹⁰⁾.

CONCLUSÃO

Através do difratograma de raio X foi possível identificar a presença de quartzo alfa e de hidróxido de alumínio na estrutura do carvão ativado em pó. No EDS acoplado a microscopia eletrônica de varredura confirmou-se a presença predominante de carbono o que favorece na adsorção de substâncias orgânicas. O carvão ativado apresentou altos percentuais de remoção de óleo para emulsões com concentração de 200 ppm tratadas por 2 horas de agitação, onde foi possível observar que o percentual de óleo removido aumenta com o aumento do tempo de contato adsorvente/adsorbato até que se atinja o tempo de equilíbrio de 2 horas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CRAIG, A. P. L.; SENA, E.; MAGALHÃES, L.; KRAUSE, M. C.; NEVES, P. R.; SILVA, M. J. Técnicas de Limpeza de Vazamentos de Petróleo em Alto Mar. v.1, n. 15, p. 75 – 86. Sergipe, 2012. (Cadernos de Graduação).
2. WAELKENS, B. E. Tratamento de Efluentes Industriais mediante a Aplicação de Argila Organofílica e Carvão Ativado Granular. 2010. 117f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
3. GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera. 2007, 44f. PRH-24. Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
4. MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. Treatment of oily waters using vermiculite, Canadá, v. 39, p. 2643–2653, 2005.

5. NIEDERSBERG, C. Ensaio de Adsorção com Carvão Ativado produzido a partir da Casca do Tungue (*Aleurites Fordii*), Resíduo do Processo de produção de Óleo. 2012. 65f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Santa Cruz do Sul, Santa Cruz do Sul.
6. OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egyptian Journal of Petroleum, Egypt*, v. 20, p. 9-15, 2011.
7. SILVA, J. C. Desenvolvimento de Processo Integrado utilizando processos de Separação por Membrana e Adsorção em Carvão Ativado para o Tratamento de água associada à produção de Petróleo. 2010. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
8. NUNES, D. L. Preparação de Carvão Ativado a partir de Torta Prensada De *Raphanus Sativus L.* E Utilização para Clarificação de Soluções. 2009. 117f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
9. FERREIRA, F. T. Adsorção do corante Amarelo Tartrazina utilizando carvão ativado e casca de arroz. 2013. 43f. Trabalho de diplomação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
10. SILVA, P. K. L. Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal. 2008. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TREATMENT OF EMULSION OIL / WATER USING ACTIVATED CARBON

ABSTRACT

The oily water from the offshore and onshore processes represent a serious problem for the marine ecosystem, prior treatment for reuse or disposal of these waters is required. The main problem is to develop methods of separation more efficient and low cost. Activated carbon is considered an excellent adsorbent due to its high porosity and large internal surface localized inside the pores. The objective of this work is to use it as adsorbent in removing oil / water. Emulsions were prepared at different concentrations following a 2² factorial design with three central points in a finite bath system. The results of XRD identified the formation of amorphous structures. While through EDS coupled to a SEM, it was found that the material had blades with the predominant presence of carbon. The concentrations of oil in the emulsion after the treatment, showed a high potential for removal and adsorption capacity.

Key - words: activated carbon, adsorption, factorial design, oil/water emulsion.