



Aplicação de coagulante orgânico no tratamento de efluentes de água oleosa

Eva C. S. Nunes¹, Lídia Yokoyama²

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ. E-mail: eva.nunes@poli.ufrj.br

²Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ. E-mail: lidia@eq.ufrj.br

Resumo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de coagulantes orgânicos no tratamento de efluentes de água oleosa, provenientes de atividades de perfuração de poços de petróleo, quando comparado com coagulantes tradicionais e inorgânicos. Neste processo foram analisados a eficiência e os impactos ambientais do uso dos coagulantes inorgânicos sulfato de alumínio e policloreto de alumínio, e do coagulante orgânico Tanfloc SG®. O polímero aniônico Magnafloc LT, foi também utilizado como agente floculante.

Os resultados apontaram que o uso do coagulante orgânico Tanfloc SG® demonstrou bastante eficiência, com percentuais de remoção de: DQO de 98,8% e turbidez de 99,3%, apresentando também vantagens por não agregar íons sulfato e cloreto no efluente final e pela menor geração de sólidos. Apesar dos bons percentuais de remoção de contaminantes, o efluente tratado ainda precisará passar por um pós-tratamento para enquadramento nos padrões de lançamento estipulados pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente CONAMA 430 e da Norma Técnica Instituto Estadual do Ambiente (INEA), NT-202.R-10 de 2010.

Palavras-chave: Efluentes de água oleosa. Tratamento de efluentes. Coagulantes orgânicos.

Área Temática: Águas residuárias.

Organic coagulant application in the treatment of oily waste effluents

Abstract

The aim of this study was to evaluate the efficiency of organic coagulants in the treatment of oily water effluents from oil well drilling activities, when compared with traditional and inorganic coagulants. In this process were analyzed the efficiency and the environmental impacts of the use of inorganic coagulants aluminum sulfate and poly aluminum, and the organic coagulant Tanfloc SG®. The anionic flocculants Magnafloc LT was steel used after coagulation process to enhance solid-liquid separation.

The results showed that the use of organic coagulant Tanfloc SG® demonstrated quite effectively, removing: 98.8% of COD and 99.3% of turbidity. The use of organic coagulants has also advantages for not adding sulfate and chloride ions in the wastewater and the lower generation of solid. Despite good percentages of contaminant removal, the threat wastewater will still need a post-treatment to attend the parameters stipulated in the Resolution of the National Environment CONAMA 430 of 2011 – Standards of Wastewater Discharge and the standard technique of the State Environmental Institute (INEA) - NT-202.R-10 of 2010.

Key words: Oily water effluents. Wastewater treatment. Organic Coagulants.

Theme Area: Wastewater.



1 Introdução

Nas últimas décadas a preocupação ambiental aumentou bastante em todos os seguimentos da sociedade, principalmente no que tange ao tratamento e destino final de resíduos. Os efluentes líquidos representam uma grande fração desses resíduos, sendo resultantes do despejo de água utilizada em um processo e que apresentam poluentes característicos com potencial de alterar a qualidade dos corpos receptores, levando a sua poluição (degradação).

A indústria de óleo e gás apresenta uma significativa geração de resíduos, principalmente oleosos, que representam uma grande parcela dessa geração. A tabela 1.1.2-1 abaixo, referente à Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11, apresenta um levantamento dos resíduos gerados pela indústria de óleo e gás no Brasil, com base nos Relatórios do Projeto de Controle da Poluição do ano de 2009, sendo possível visualizar que a maior parcela faz referência aos resíduos oleosos.

Tabela 1 – Quantitativos gerados (em toneladas) por tipo de resíduos.

Resíduo	Total (t)	Resíduo	Total (t)
Resíduos oleosos	16.003	Plástico não contaminado	807
Resíduos contaminados	5.630	Papel/papelão não contaminado	932
Tambor/bombona contaminado	964	Metal não contaminado	11.085
Lâmpada fluorescente	26	Tambor/bombona não contaminado	189
Pilha e bateria	130	Lata de alumínio	71
Resíduo infectocontagioso	23	Resíduos não passíveis de reciclagem	5.000
Cartucho de impressão	3	Borracha não contaminada	41
Lodo residual do esgoto tratado	191	Produtos químicos	1.146
Resíduo alimentar desembarcado	178	Óleo de cozinha	5
Madeira não contaminada	1.862	Resíduos de plástico e borracha	40
Vidro não contaminado	177		

Fonte: Nota técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11.

Os resíduos oleosos, de forma geral, podem ser classificados de três formas:

- Óleo livre: representam as dispersões mais grosseiras, com gotas de diâmetro superior a 150 µm. Em atendimento a Resolução CONAMA 362 sua destinação deve ser por rerrefino, para remoção de contaminantes, produtos de degradação e aditivos de óleos lubrificantes, conferindo-lhe características de óleos básicos;
- Água oleosa: trata-se de uma emulsão do tipo água em óleo, cuja destinação se dá em estações de tratamento de efluentes industriais para enquadramento das concentrações de contaminantes, aos limites de tolerância estabelecidos em lei;
- Borra oleosa: resíduo de aspecto pastoso, constituído de sedimentos contaminados com óleo, água e produtos químicos utilizados no processamento do petróleo. Em geral, este resíduo é reaproveitado em processos de coprocessamento em indústrias cimenteiras.

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar a eficiência do tratamento físico-químico de efluentes de água oleosa, comparando a aplicação do coagulante orgânico Tanfloc SG®, com os coagulantes: policloreto de alumínio (PAC) e o tradicional sulfato de alumínio.



2 Metodologia experimental

2.1 Caracterização da água oleosa

O material de estudo – a água oleosa – é oriunda de atividades de perfuração de poços de petróleo na Bacia de Santos, considerada a maior bacia sedimentar *offshore* do país, com uma área total de mais de 350 mil km², que se estende de Cabo Frio (RJ) a Florianópolis (SC).

O resíduo gerado na unidade marítima de perfuração é transportado para o Porto do Rio de Janeiro, por meio de isotanques de 5, 10 ou 20 m³. Após a chegada ao Porto, o resíduo é transportado para uma unidade de triagem localizada no Município de Duque de Caxias, RJ, onde a água oleosa é armazenada até o seu encaminhamento para uma estação de tratamento de efluentes industriais. Nesta unidade de triagem, foram realizadas as coletas de amostras de água oleosa para o presente estudo.

A tabela a seguir, apresenta a caracterização deste efluente:

Tabela 2 – Caracterização da água oleosa.

Parâmetros acima dos limites de tolerância	Resultados	Limite mais restritivo	Legislação
DBO	43.916 mg/L	120 mg/L	CONAMA 430
DQO	159.400 mg/L	250 mg/L	DZ-205
Ph	7,2	5,0 – 9,0	NT-202
Turbidez	1.365 NTU	40 NTU	CONAMA 357
Óleos e graxas minerais	315 mg/L	20 mg/L	NT-202 / CONAMA 430
Boro	7,8 mg/L	5,0 mg/L	NT-202 / CONAMA 430
Nitrogênio Amoniacal	41,7 mg/L	5,0 mg/L	NT-202
Zinco	3,4 mg/L	1,0 mg/L	NT-202
Benzeno	2,7 mg/L	1,2 mg/L	CONAMA 430
1,2-Dicloroetano	31 mg/L	1,0 mg/L	CONAMA 430
Estireno	1,0 mg/L	0,007 mg/L	CONAMA 430
Etilbenzeno	3,2 mg/L	0,84 mg/L	CONAMA 430
Índice de Fenóis	0,54 mg/L	0,2 mg/L	NT-202
Tolueno	4,4 mg/L	1,2 mg/L	CONAMA 430
Xilenos	14 mg/L	1,6 mg/L	CONAMA 430
Nitrogênio Total	49,1 mg/L	10 mg/L	NT-202
DBO	43.916 mg/L	120 mg/L	CONAMA 430
DQO	159.400 mg/L	250 mg/L	DZ-205
Fósforo Total	29,1 mg/L	1,0 mg/L	NT-202

Fonte: a autora.

2.2 Coagulantes utilizados

Neste estudo foram testados os coagulantes: Tanfloc SG®, policloreto de alumínio (PAC) e sulfato de alumínio (Al₂SO₄). E no processo de floculação foi aplicado o polímero aniônico Magnafloc LT.

A seguir, será apresentada a descrição de cada um desses produtos.

a) Tanfloc SG®

Coagulante orgânico catiônico, produzido pela empresa Tanac S. A., que apresenta baixa massa molecular, solubilidade em água e composição a base de tanino – composto polifenólico oriundo da casca de acácia negra. Este coagulante não



alterar o pH do efluente tratado, por não consumir a alcalinidade do meio, ao mesmo tempo em que é efetivo em uma faixa de pH de 4,5 – 8,0, representando a vantagem da não utilização de agentes reguladores de pH, no tratamento de efluentes dentro dessa faixa. O tanino também adsorve metais como alumínio, ferro e zinco, reduzindo, assim, a toxicidade do meio.

Outras vantagens desse coagulante seriam em relação à biodegradabilidade, ao uso de matéria-prima renovável e à obtenção de um lodo residual de menor volume, de caráter mais orgânico, com maior facilidade de remoção e, dependendo do efluente em questão, que pode até ser classificado, de acordo com a NBR 10.004 de 2004, como um resíduo não perigoso (classe II).

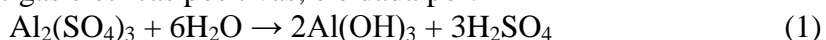
b) Policloreto de Alumínio

Trata-se de um sal pré-polimerizado, de fórmula bruta $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$ na qual a relação $m/3n \times 100$ representa a basicidade do produto. Por conta dessa basicidade o PAC libera, em quantidades iguais de íons metálicos, uma quantidade de ácido consideravelmente menor quando comparado com o tradicional sulfato de alumínio. Este fato proporciona menor variação do pH do meio tratado ou menor consumo de neutralizante para reconduzir o pH ao seu valor inicial.

Segundo PAVANELLI (2001), o PAC representa um coagulante superior ao sulfato de alumínio, chegando a apresentar, para uma mesma dosagem de íons Al^{+3} , uma eficácia de remoção de substâncias coloidais cerca de 1,5 a 2,5 vezes superior. No processo de coagulação o PAC reage fortemente com substâncias suspensas ou coloidais dispersas na água produzindo bons flocos, os quais descem rapidamente para formar um decantado facilmente filtrável. Proporcionando assim um tratamento mais fácil e eficiente.

c) Sulfato de Alumínio

Trata-se de um sólido cristalino de cor branco-acinzentada, disponível em pedra, pó ou soluções concentradas, que contem aproximadamente 17% de Al_2O_3 solúvel em água. Sua reação de hidrólise resulta na formação de ácido sulfúrico e flóculos de hidróxido de alumínio, que reagem com a água formando hidróxidos polivalentes com cargas elétricas positivas, e é dada por:



Quando adicionado na água, em condições alcalinas, acontece a seguinte reação:



Este coagulante é o mais utilizado por combinar baixo custo, facilidades no transporte e manuseio e eficiência de tratamento, com excelente formação de flocos. Contudo, os flocos formados apresentam um lodo gelatinoso e bastante volumoso, de natureza inorgânica, não biodegradável, o que dificulta a sua disposição final. Além disso, este coagulante pode ser tóxico, dependendo das dosagens utilizadas, e os seus resíduos na água tratada podem resultar em graves problemas de saúde.

d) Magnafloc LT

Polímero aniônico pertencente à família das poliacrilamidas, produzido pela empresa BASF, de elevado peso molecular, para a formação de pontes com os microflocos formados na coagulação. Os flocos vão aumentando de peso e tamanho permitindo a sua sedimentação pela ação da gravidade, permitindo, assim, a sua posterior remoção por processos de decantação e filtração.



2.3 Ensaios de laboratório

Os testes e todas as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Tratamento de Águas e Efluentes Industriais (LABTARE), do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Instituto de Química (IQ).

As amostras foram coletadas em uma unidade de triagem do resíduo, localizada em Duque de Caxias, no Estado do Rio de Janeiro, e transportada pela própria instituição. Toda a parte experimental da pesquisa foi desenvolvida na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).

As análises seguiram os procedimentos do “*Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*” (APHA 2012). Em relação aos testes de comparação entre os coagulantes e a faixa ótima de concentração para aplicação no efluente, foram utilizados três produtos: sulfato de alumínio, policloreto de alumínio e Tanfloc SG®.

Todos os testes coagulação/floculação foram realizados utilizando Jar Test em rotação de 120 rpm durante 1,5 minutos, durante a mistura rápida, e em rotação de 60 rpm durante 10 minutos, durante a mistura lenta.

Para a realização dos ensaios foi preparado uma solução para cada produto na concentração de 1%. Na análise do pH ótimo, foi testada a concentração de 400 mg/L de cada coagulante, considerando as variações de pH de 5,0 até 9,0. Após a determinação do pH ótimo das reações, foram realizados os testes para análise da concentração ótima dos coagulantes, variando a concentração nas quantidades de 250, 500 e 750 mg/L.

Para a etapa de floculação foi utilizado o polímero aniônico Magnafloc LT na concentração de 3 mg/L.

A seguir serão apresentados os resultados de cada ensaio, com a comparação entre os três coagulantes, com base nos parâmetros de: pH, turbidez, DQO, sólidos e custos totais.

3 Resultados

No processo de determinação do pH ótimo para as reações com efluentes de água oleosa foram encontrados os seguintes resultados:

Tabela 3 – pH ótimo para as reações.

Coagulante	pH inicial da amostra	pH ótimo para reação	Adição de cal hidratada
Tanfloc SG®	7,2	7,2	-
Sulfato de alumínio	7,2	9,0	300 mg/L
PAC	7,2	9,0	300 mg/L

Fonte: a autora.

No processo de determinação da concentração ótima dos coagulantes foram encontrados os seguintes resultados:

Tabela 4 – Concentração ótima dos coagulantes.

Coagulante	Concentração ótima	Turbidez inicial a amostra	Remoção de turbidez	pH final da amostra
Tanfloc SG®	500 mg/L	1.365 BTU	97,91%	7,2
Sulfato de alumínio	750 mg/L	1.365 BTU	98,48%	6,93
PAC	500 mg/L	1.365 BTU	97,78%	7,4

Fonte: a autora.



Com base nos resultados obtidos, foi possível identificar que o coagulante que apresentou o maior percentual de remoção de DQO foi o sulfato de alumínio, com 98,7%, seguido do PAC com 98,6% e do Tanfloc SG®, com 98,5%. Quanto ao percentual de remoção de turbidez, os coagulantes sulfato de alumínio e Tanfloc SG®, apresentaram resultados superiores ao PAC, com os respectivos percentuais de remoção: 98,5%, 97,9% e 97,8%.

Quanto ao teor de sólidos suspensos totais, os coagulantes Tanfloc SG® e PAC apresentaram os melhores resultados com 368 e 373 mg/L, 20% a menos do que o apresentado pelo coagulante Sulfato de Alumínio, com 461 mg/L.

Com a incorporação do agente floculante Magnafloc LT, a reação com o maior percentual de remoção de DQO se deu com o PAC, com 98,9%, seguido do Tanfloc SG® e do sulfato de alumínio, ambos com 98,8%. Quanto ao percentual de remoção de turbidez, a reação com o coagulante Tanfloc SG apresentou o melhor resultado, com 99,3%, seguido dos coagulantes Sulfato de Alumínio, com 98,8%, e PAC, com 98,7%. Quanto ao teor de sólidos suspensos totais, os coagulantes Tanfloc SG e PAC apresentaram os melhores resultados com 410 e 420 mg/L, quase 20% a menos do que o apresentado pelo coagulante Sulfato de Alumínio, com 495 mg/L.

Em relação aos custos envolvidos, a tabela a seguir apresenta os custos com produtos químicos e destinação de resíduos.

Tabela 5 – Concentração ótima dos coagulantes.

Parâmetro	Tanfloc SG®	Sulfato de Alumínio	PAC
Quantidade – Produtos químicos	500 mg/L _{ef}	750 mg/L _{ef}	500 mg/L _{ef}
Valor unitário – Produtos químicos	R\$ 1.570,00/ton	R\$ 710/ton	R\$ 1013,40/ton
Custo – Produtos químicos	R\$ 0,78/m ³ _{ef}	R\$ 0,53/m ³ _{ef}	R\$ 0,51/m ³ _{ef}
Quantidade – Cal	-	300 mg/L _{ef}	300 mg/L _{ef}
Valor unitário – Cal	R\$ 800,00/ton	R\$ 800,00/ton	R\$ 800,00/ton
Custo – Cal	-	R\$ 0,24/m ³ _{ef}	R\$ 0,24/m ³ _{ef}
Quantidade – Magnafloc LT	3 mg/L _{ef}	3 mg/L _{ef}	3 mg/L _{ef}
Valor unitário – Magnafloc LT	R\$ 10.290/ton	R\$ 10.290/ton	R\$ 10.290/ton
Custo – Magnafloc LT	R\$ 0,03/m ³ _{ef}	R\$ 0,03/m ³ _{ef}	R\$ 0,03/m ³ _{ef}
Volume – Resíduo oleoso flotado	0,13 m ³ /m ³ _{ef}	0,25 m ³ /m ³ _{ef}	0,2 m ³ /m ³ _{ef}
Valor – Destinação do resíduo oleoso	R\$ 486,00/m ³ *	R\$ 486,00/m ³ *	R\$ 486,00/m ³ *
Custo – Destinação do resíduo oleoso	R\$ 64,64/m ³ _{ef}	R\$ 120,04/m ³ _{ef}	R\$ 97,20/m ³ _{ef}
Volume – Lodo	0,003 ton/m ³ _{ef}	0,05 ton/m ³ _{ef}	0,017 ton/m ³ _{ef}
Valor – Destinação do lodo	R\$ 486,00/ton**	R\$ 486,00/ton**	R\$ 486,00/ton**
Custo – Destinação do lodo	R\$ 1,46/m ³ _{ef}	R\$ 24,30/m ³ _{ef}	R\$ 8,26/m ³ _{ef}
Custo total	R\$ 66,91/m³_{ef}	R\$ 145,15/m³_{ef}	R\$ 106,24/m³_{ef}

* Destinação: *blend* para fins de coprocessamento em uma Unidade de Tratamento no Estado do Rio de Janeiro.

** Destinação: aterro industrial classe I no Estado de São Paulo.

Fonte: a autora.

4 Conclusões

De acordo com os resultados o coagulante que apresentou os melhores resultados, de uma forma geral, conciliando eficiência e menor custo no tratamento, foi o Tanfloc SG. Além disso, também representa o coagulante com mais benefícios ambientais, tais como: caráter



orgânico, redução da toxicidade do meio, geração de lodo em menor quantidade e de caráter mais orgânico.

Sendo assim, o estudo comprovou que o coagulante orgânico Tanfloc SG demonstrou maior eficiência do que o coagulante tradicional Sulfato de Alumínio no tratamento de efluentes de água oleosa. O estudo também demonstrou que o coagulante inorgânico Policloreto de Alumínio (PAC) demonstrou bastante eficiência no tratamento, apresentando melhores resultados do que o Sulfato de Alumínio.

Contudo, apesar dos ótimos resultados do processo de coagulação/floculação por meio do coagulante orgânico Tanfloc SG e do polímero aniônico Magnafloc LT, ainda se faz necessária a realização de um pós-tratamento para adequação do efluente tratado aos padrões de qualidade previstos em lei.

5 Referências

BRASIL. **Lei Federal 9.966**, de 28 de Abril de 2000. “Lei do Óleo”. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9966.htm>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. **Nota técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 07/11**: Projeto de Controle da Poluição - Resíduos sólidos das atividades de Exploração e Produção de petróleo e gás em bacias sedimentares marítimas do Brasil no ano de 2009. Diretoria de Licenciamento Ambiental (DILIC). Coordenação Geral de Petróleo e Gás (CGPEG). Novembro, 2011.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 357**, de 17 de Março de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 362**, de 23 de junho de 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente, **CONAMA N° 430**, de 13 de Maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em 10 de junho de 2013.

CACHEIRA, C. S. et al. **Processo de coagulação-floculação**. Porto, 2012. 20 p. Projeto FEUP: o despertar das engenharias (Mestrado Integrado de Engenharia do Ambiente). Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto, 2012.

COSTA, D. M. B. **A valoração econômica como ferramenta para compensação de derramamentos de petróleo**. Rio de Janeiro, 2012. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético). Curso de Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

CRUZ, J. G. H. **Alternativas para a aplicação de coagulante vegetal à base de tanino no tratamento do efluente de uma lavanderia industrial**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Mestrado profissionalizante em Engenharia Ambiental. Porto Alegre, RS. 2004, 76 p.



- DI BERNARDO, L. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**. v. 1. 2 ed. São Carlos, 2005.
- ECKENFELDER, W. W. *Industrial Water Pollution Control*. Nova York: McGraw-Hill Book Company, 1989. p. 98-110.
- GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro, 2004. 81 p. Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Universidade Estadual do Rio de Janeiro.
- IMHOFF, K. **Manual de tratamento de águas residuárias**. Tradução Max Hess. São Paulo: Blucher, 1966. 224 p.
- METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse**. Singapura: McGraw - Hill, 2003.
- MUÑOZ, M. E. S. **Separação de óleos emulsificados por flotação não convencional**. Porto Alegre, 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Curso de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.
- PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor ou turbidez elevada**. São Carlos, 2001. Dissertação (Mestrado de Engenharia em Hidráulica e Saneamento). Curso de Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo, 2001.
- PIANTÁ, C. A. V. **Emprego de coagulantes orgânicos naturais, como alternativa ao uso do sulfato de alumínio no tratamento de água**. Porto Alegre, 2008. Projeto de Pesquisa (Graduação em Engenharia Civil). Curso de Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- RAVINA, L; MORAMARCO, N. *Everything you want to know about Coagulation & Flocculation*. Zeta-Meter, Inc. Stanunton, Virginia. 1993.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Diretriz do Instituto Estadual do Ambiente (INEA): **DZ-205.R-6**, de 2007. Disponível em: <<http://200.20.53.7/Ineaportal/Legislacao.aspx>>. Acesso em 10 de junho de 2013.
- RIO DE JANEIRO (Estado). Norma Técnica da Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), atual Instituto Estadual do Ambiente (INEA), **NT-202.R-10**, de 2010. Disponível em: <<http://200.20.53.7/Ineaportal/Legislacao.aspx>>. Acesso em 10 de junho de 2013.
- TANAC SA (Brasil). **Tanfloc: Coagulante/floculante de origem vegetal**. Montenegro, 2008. 102 p.