

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Potencial de aplicação de um complexo polieletrólítico no tratamento da água produzida de petróleo

AUTORES:

Gilmar Guilherme da Silva¹, Kilton Renan Alves Pereira¹, Fernando Dantas de Santana Junior¹, Viviane de Oliveira Chaves¹, Fabio Pereira Fagundes¹, Keila Regina Santana Fagundes²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Potiguar, ²Universidade Federal Rural do Semi-Árido.

Potential of application of a polyelectrolytic complex in the treatment of petroleum produced water

Abstract

The search for natural materials for removal of organic per adsorption compounds comes huge crescent. Waste from renewable materials has shown a high potential in the treatment of effluents from the petroleum industry, how is the case as produced water (PW). Biopolymers are an excellent alternative due to the possibility of structural modifications that can improve their performance the removal of contaminants, not to mention the low cost and the fact that they are environmentally correct. According to the literature, chitosan biopolymer may act as a flocculating agent due to the high charge density with amino groups, capable of interacting with other negatively charged polymers and/or substances. For this reason, the main objective of this work is to evaluate the application potential of the chitosan biopolymer and to propose a new polyelectrolytic chitosan / xanthan gum complex for the removal of residual oil present in petroleum produced water. For the preparation of the chitosan/xanthan gum complex, 1 g of chitosan previously dissolved in 1000 ml of a 2% aqueous acetic acid solution was used and stirred at constant temperature for approximately 12 hours. A similar procedure was used for the preparation of xanthan gum polymer solution in organic medium. Different polymeric proportions were investigated in the process of contaminant removal (25-75, 50/50 and 75-25 GX-QUIT). Adsorbate (oil) was added to the chitosan polymer solution and the polyelectrolytic complex was formed by controlled dripping, where after the complexation process the obtained polymeric matrix was isolated by centrifugation at 15000 rpm, followed by sintered glass funnel filtration. The quantitation of chloride ions was performed based on volumetric titration, while the residual oil quantification was performed based on the UV-visible spectroscopy technique. According to the results obtained, it was found that the proportion of 25-75 was responsible for removing 85% of oil from the system. Regarding the ions derived from the studied salts, it was observed that the removal efficiency was more evident in bivalent ions (86%), probably due to the chitosan complexation capacity when these cations were present.

Introdução

A água produzida (AP) consiste em toda água presente na exploração e produção de hidrocarbonetos, sendo a mesma contaminada por metais tóxicos, óleo e gás emulsionado além de outros compostos. O tratamento e descarte desse efluente tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atualmente, e isto se deve ao fato da dificuldade de degradação de todos os compostos presentes na AP até um nível adequado, que permita o descarte seguro deste efluente no meio ambiente. A caracterização da água produzida acarreta uma problemática, em que se deve ao fato de que a natureza desta água muda de um poço de petróleo para outro (ZHANG et al., 2013).

Diversos estudos mostraram-se extremamente consistentes na metodologia utilizada para a degradação dos contaminantes presentes na água produzida de um determinado poço de petróleo, no entanto, esta metodologia mostrou-se igualmente ineficiente quando aplicada a outra água produzida proveniente de um outro poço. Nos últimos anos, os processos de adsorção têm sido amplamente utilizados para remover contaminantes da água produzida. Nestes processos, moléculas do fluido residual se depositam espontaneamente na superfície sólida do adsorvente. Além disso, quando aliada a outros tipos de tratamentos, a implementação de adsorventes porosos sólidos permite a otimização da

remoção dos poluentes presentes nesse resíduo. Dos diversos poluentes presentes na água produzida, o cobre é um dos mais preocupantes, devido a sua natureza altamente tóxica. Devido a isto, encontra-se na literatura uma busca no desenvolvimento de metodologias que permitam a degradação otimizada do cobre e de outros contaminantes, onde a maior parte da literatura enfatiza a análise desta degradação frente a alguns parâmetros, tais como: temperatura; quantidade de suporte sólido; tempo de exposição da matéria orgânica à luz; porosidade do adsorvente sólido; quantidade de sais em solução, e em relação à natureza do sal (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009).

Os biopolímeros surgem como uma excelente alternativa devido à possibilidade de modificações estruturais capazes de melhorar sua performance frente à remoção de contaminantes, sem mencionar o baixo custo e o fato de serem ambientalmente corretos. De acordo com a literatura, o biopolímero de quitosana pode atuar como agente floculante, devido à alta densidade de carga com grupos amino, capaz de interagir com outros polímeros e/ou substâncias carregadas negativamente (IL'INA; VARLAMOV, 2005). Nesse contexto, o objetivo principal desse trabalho consiste em avaliar o potencial de aplicação de um complexo polieletrólítico (quitosana/goma xantana) para a remoção de óleo residual presentes na água produzida de petróleo.

Metodologia

Reagentes e materiais

A quitosana foi adquirida da empresa Polymar (Brasil) desacetilação de 78% e o ácido acético (CH_3COOH) e Hexano (C_6H_{14}) foram adquiridos pela empresa Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Os reagentes foram de grau analítico. O óleo residual foi cedido pela empresa PETROBRAS da unidade de produção de produção de Canto do Amaro (UO RN/CE), apresentando as seguintes características, grau API na faixa de 22-23°, densidade absoluta de $920,97 \text{ kg.m}^{-3}$ a temperatura de 25°C , determinado a partir de um equipamento DMA 4200 M.

Síntese do complexo polieletrólítico

O processo de formação do complexo polieletrólítico já existe relatado na literatura, porém nunca foi utilizado para remoção de contaminantes da água produzida de petróleo. Para a preparação da solução de quitosana foi utilizado 1 g de quitosana previamente dissolvida em 1000 mL de uma solução aquosa de ácido acético (CH_3COOH) a 2% (v/v), permanecendo-se sob agitação e temperatura constante por aproximadamente 12 horas. Procedimento similar foi utilizado para a preparação da solução polimérica de goma xantana, entretanto, o solvente utilizado foi água destilada. Os experimentos foram preparados no Laboratório de Análises Química da Universidade Potiguar.

O adsorbato (óleo residual) foi adicionado à solução polimérica de quitosana e o complexo polieletrólítico foi formado pela adição lenta do poliânion (goma xantana) à solução contendo o policátion (quitosana) e o óleo residual através de gotejamento controlado por uma bureta para posterior

complexação do sistema (quitosana/goma xantana/óleo residual). A matriz polimérica obtida foi isolada por centrifugação a 15000 rpm, seguida de filtração em funil de vidro sinterizado. A proporção de quitosana/goma xantana em função da concentração de contaminante (óleo), conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Diferentes proporções de quitosana/goma xantana em função da concentração de contaminante (óleo).

Quitosana/Goma Xantana (%)	Concentração de óleo (%)
25/75	
50/50	0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6
75/25	

Fonte: Autor, 2019.

As proporções utilizadas neste trabalho foram produzidas a fim de se avaliar a melhor razão do complexo polieletrólito na retenção do contaminante em sua matriz polimérica.

Ensaio de Adsorção

Antes de iniciar os testes de adsorção, foi avaliada a estabilidade do óleo residual (petróleo) em hexano em função do tempo. A cada 30 minutos foi retirada uma amostra dessa mistura e logo realizada sua leitura utilizando um espectrofotômetro na região UV-Visível (comprimento de onda: 340-640 nm). Os experimentos de adsorção foram realizados (em triplicata) para se estimar a capacidade de adsorção do contaminante na quitosana. Erlenmeyers contendo diferentes concentrações do bioadsorvente e 25 mL de solução sintética de petróleo e hexano (diferentes concentrações) foram mantidos sob agitação à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) durante diferentes intervalos de tempo. A capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) foi determinada usando a Equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde: q_e é a quantidade de óleo residual adsorvida no equilíbrio por grama do biopolímero (mg.g^{-1}); C_0 é concentração do soluto na solução inicial (mg.L^{-1}); C_e é concentração do soluto que permanece em solução no equilíbrio (mg.L^{-1}); V é volume total da solução (L) e m é a massa do biopolímero (g).

E para avaliar a eficiência de remoção de cada sistema, foi calculado a partir da concentração inicial (C_0) e da concentração do soluto que permanece em solução no equilíbrio (C_e), utilizando a Equação 2.

$$EF(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

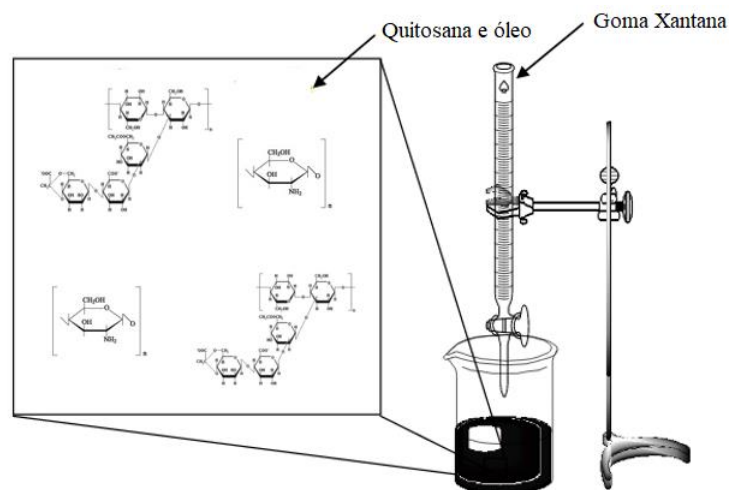
Onde: EF é a eficiência de remoção do óleo residual na superfície da matriz do biopolímero (%); C_0 é concentração inicial do óleo residual (%) e C_e é concentração do óleo residual que permanece em solução no equilíbrio (%).

Resultados e Discussão

Síntese do complexo polieletrólítico

A Figura 1 ilustra o processo o processo de complexação do biopolímero com o adsorbato (quitosana/goma xantana/petróleo).

A Figura 1 ilustra o processo o processo de complexação do biopolímero com o adsorbato.



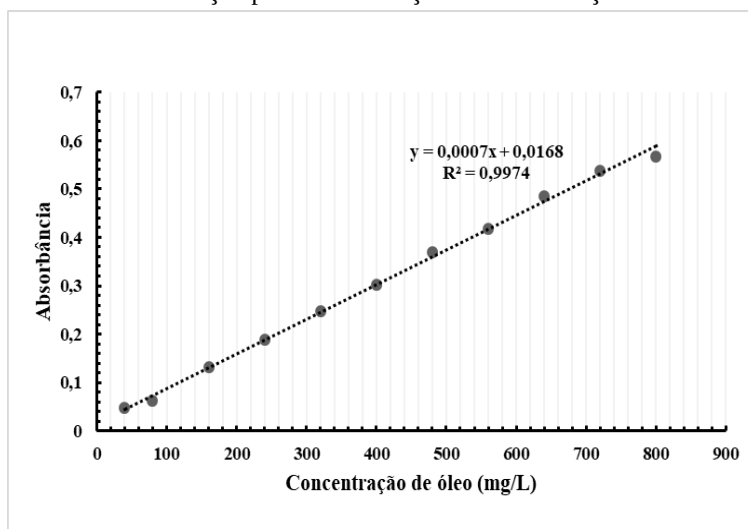
Fonte: Autor, 2019.

A partir desta metodologia foi possível obter um complexo polieletrólítico proposto para avaliar sua eficiência adsorptiva frente a contaminantes presentes na água produzida (AP) oriunda de campos de petróleo da região. A literatura reporta inúmeras metodologias para o tratamento de efluentes produzidos da exploração e produção de petróleo, porém não há uma técnica universal e sim aplicação de um conjunto de técnicas.

Ensaio de Adsorção

A curva de calibração (Ver gráfico 1) foi construída com o intuito de avaliar indiretamente a concentração final do sobrenadante após o processo de adsorção, tomando-se por referência o valor da concentração final do sobrenadante em função da absorbância.

Gráfico 1. Curva de calibração para determinação da concentração adsorvida na matriz.



Fonte: Autor, 2019.

A partir do Gráfico 1 se observa que o coeficiente de regressão (R^2) é próximo de 1, o qual garante a Equação (3) que descreve a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução em função da absorbância.

$$C_e = \frac{Abs - 0,0168}{0,0007} \quad (3)$$

Onde C_e representa a concentração de óleo residual no equilíbrio e Abs à absorbância registrada no espectrofotômetro na região UV-Visível. A Tabela 2 mostra os resultados de eficiência (%) e capacidade de adsorção (mg.g^{-1}) obtidos em função das diferentes concentrações de óleo (%) e proporções goma xantana/quitosana (biopolímero) estudadas.

Tabela 2. Resultados de eficiência (%) em função das diferentes concentrações de óleo (%) e proporções goma xantana/quitosana.

Concentração inicial de óleo residual (%)	Proporção do Complexo (Goma xantana/quitosana)		
	25/75	50/50	75/25
Eficiência de remoção (%)			
0,1	70	11	10
0,2	65,5	30	22,5
0,3	73,3	40,6	44
0,4	75,5	50,7	35
0,5	84,4	53,2	40
0,6	75,83	50,3	29,1

Fonte: Autor, 2019.

A Tabela 2 evidencia que o sistema contendo 0.5% de óleo e com o processo de coacervação complexa de 25/75 goma xantana/quitosana foi responsável pela maior eficiência de adsorção (84,4%), fato este devido à protonação de grupos amino presentes na estrutura principal da quitosana, esse polieletrólito catiônico tem a capacidade de formar um complexo polieletrólítico com polieletrólitos carregados negativamente, resultando em um processo coacervação polímero/contaminante. Além disso,

foi observado que, à medida que se aumenta a proporção de goma xantana no meio, ocorre uma redução do processo de adsorção, possivelmente em virtude do seu caráter aniônico e o seu volume hidrodinâmico. Segundo Muzzarelli, Jeuniaux e Gooday (1986), o efeito polieletrólito está associado ao aumento do volume hidrodinâmico do polímero e, pode ser anulado pelo aumento da força iônica do meio (aumento da concentração de goma xantana) e pela diminuição da carga efetiva do polímero (diminuição da concentração de quitosana), favorecendo uma estrutura mais enovelada e de menor volume hidrodinâmico.

Conclusões

A complexação do processo torna-se o método interessante em virtude do aprisionamento do contaminante na rede polimérica como metodologia no tratamento de efluentes oriundos da exploração e produção de petróleo. Utilizando o processo de coacervação complexa quitosana/goma xantana para a remoção do óleo residual no sistema, ficou comprovado que, à medida que houve o aumento do percentual de goma xantana no meio, ocorreu uma redução nos valores de eficiência, sendo que o sistema contendo uma proporção de 25/75 (goma xantana/quitosana) foi responsável por uma maior eficiência de remoção de óleo residual, devido a retenção das moléculas deste contaminante ficarem retidos na superfície do biopolímero produzido.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Potiguar – Campus Mossoró-RN, pelo apoio e suporte.

Referências Bibliográficas

- FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p.530-551, 30 out. 2009.
- IL'INA, A V; VARLAMOV, V P. Chitosan-based polyelectrolyte complexes: a review. **Applied Biochemistry and Microbiology**, v. 41, n. 1, p.9-16, jan. 2005.
- MUZZARELLI, Riccardo; JEUNIAUX, Charles; GOODAY, Graham W. (Ed.). **Chitin in Nature and Technology**, New York: Plenum Press, 1986.
- ZHANG, Chao et al. Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: A general review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p.455-467, jul. 2013.