

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



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DO TEOR DE ÓLEO E GRAXA VIA ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS DA MORINGA OLEÍFERA LAM IMPREGNADA COM NAOH

AUTORES:

Rafael Gonçalves Santos¹, Mirele dos Santos Bispo², Arthur Anthunes Ribeiro Bastos dos Santos¹, João Paulo Lobo dos Santos¹, Gabriel Francisco da Silva¹.

INSTITUIÇÃO:

¹Núcleo de Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de Sergipe, ²Programa de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe.

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS NA REMOÇÃO DO TEOR DE ÓLEO E GRAXA VIA ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS DA MORINGA OLEÍFERA LAM IMPREGNADA COM NaOH

Abstract

One of the main problems facing the industrial sectors is waste treatment, which is generated by activities of production and / or extraction of natural resources. The extraction and recovery activities of an oil field generate a large residual volume of produced water, which is characterized by the formation of oil emulsions in water, reflecting in high levels of oils and greases (TOG). Failure to comply with this water produced in the environmental resolutions of the National Council of the Environment (CONAMA) can cause economic and environmental damage, such as the generation of pipeline fouling, contamination of aquifers, death of fauna and flora, as well as financial sanctions. . Thus, primary oil processing plants need to have facilities capable of adapting this waste for disposal or reinjection into the well. One of the techniques that can be used to frame this waste within current environmental legislation is adsorption, which consists in the mass transfer of one or more components in the liquid phase to a solid phase surface. Thus, this work aims at the production of activated charcoal using the NaOH-impregnated Moringa Oleifera Lam (MO) pod to remove the TOG from the produced water. In this work were evaluated through a factorial design 2³ the influence of stirring time, temperature and pH, besides the kinetic study and equilibrium on the adsorption process. The results of the statistical treatment of the evaluated factors revealed that only temperature and pH were statistically significant for a 95% confidence level. The charcoal produced reached the equilibrium time, and the best model adjusted for prediction of adsorption kinetics was the pseudo second order. While the equilibrium study showed through the isotherm to be unfavorable in the relations between adsorbent and adsorbate. Even so, the coal was able to remove 64.67% of the TOG present in the effluent.

Introdução

Durante a produção de petróleo são gerados subprodutos potencialmente poluidores do meio ambiente, destacando-se a água gerada, comumente denominada de água produzida (AP), ela é considerada o maior resíduo obtido durante o processo de extração de petróleo e gás. Pode ser oriunda tanto da própria formação, quanto de processos de injeção de água no reservatório, usados como método de recuperação que visam o aumento da produção dos hidrocarbonetos (REYNOLDS, 2003).

Um dos aspectos da AP que merecem atenção é o seu alto volume de produção em campos maduros, que alcançam valores superiores a 90% de toda a produção do campo. Sua qualidade está intimamente ligada à composição do petróleo, e seus principais componentes são: óleo, minerais dissolvidos da formação, sólidos e compostos químicos residuais da produção, gases dissolvidos e microrganismos (FAKHRI, LRAZI *et al.*, 2009).

O conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), dispõe através das resoluções CONAMA nº 357/05, 393/07 e 430/11 os padrões de lançamento desse efluente de acordo com a sua finalidade. O principal parâmetro avaliado é o Teor de Óleos e Graxas (TOG), cujo valor permitido para o descarte da água produzida em campos onshore, ou seja, campos em terra firme deve ser inferior a 20mg/L, para a média aritmética simples mensal. Já em campos offshore, ou seja, campos em alto mar, deve ser de 29 mg/L. A empresa que não cumprir as exigências estabelecidas pelas resoluções estará sujeita às sanções previstas na Lei n.º 9.605, de 12 de fevereiro de 1998.

Segundo Carvalho (2016), a adsorção é uma técnica de transferência de massa de um ou mais componentes de uma fase líquida para uma superfície de uma fase sólida. Em escala industrial os adsorventes mais utilizados são a alumina ativada, sílica-gel e o carvão ativado. Sendo que, o carvão ativado tem sido muito utilizado como adsorvente para tratamento de efluentes (SANTOS *et al.*, 2007). Assim, o objetivo do presente trabalho, foi produzir o carvão ativado a partir de subprodutos da *Moringa oleifera* Lam (MO), com o propósito de verificar a remoção do TOG da água produzida por adsorção.

Metodologia

Para a produção do carvão ativado, foi utilizado a vagem da *Moringa oleifera* Lam (MO) como matéria prima, a vagem foi triturada em uma forrageira, após a trituração o material foi levado a estufa à 60°C por 2h. Para impregnação da biomassa com Hidróxido de Sódio (NaOH), após a secagem em estufa, pesou-se 25g da vagem e 25g do agente ativante, o NaOH, dissolvido em água destilada, cujo volume foi suficiente para cobrir toda a amostra. A proporção utilizada foi de 1:1 em massa (massa do ativante: massa da vagem da MO seca).

A mistura foi então aquecida por aproximadamente 2h a 76° C, sob rotação de um misturador, objetivando a incorporação do agente ativante, conforme metodologia adaptada de Castro (2009). Passados as 2h, a mistura foi transferida para um recipiente de vidro e levada para que a água evaporasse, numa estufa a 110°C durante 24 horas. Em seguida o preparado foi pesado e armazenado em recipientes adequados dentro de um dessecador até que fosse realizada a pirólise.

Em um reator de quartzo, as amostras foram submetidas a um aquecimento programado (10°C/min), sob um fluxo de nitrogênio (100 ml min⁻¹), até 500°C, permanecendo por 1 h nessa temperatura (SILVA, 2014). Após atingir tal temperatura, era mantida por mais uma hora, e em seguida desligava-se o equipamento para que o reator esfriasse a temperatura ambiente para a coleta do produto (carvão ativado). O carvão obtido foi lavado exaustivamente em uma centrífuga, com água destilada até atingir um pH aproximadamente neutro e, em seguida, da etapa de lavagem do carvão, o mesmo era levado a estufa a 110 °C durante 24h para secagem. Por fim, era armazenado em frasco de vidro com uma bolsa de sílica, para retirada de toda umidade.

A síntese da água produzida foi baseada em Gomes (2009), inicialmente, mediu-se o TOG da água real através do espectrofotômetro em seguida é adicionado 0,2 g de petróleo bruto aquecido (ou quantidade suficiente para atingir 200ppm), mantendo a mistura sob uma rotação de 2500 rpm durante 30 min, gerando-se assim a emulsão óleo em água com um teor de óleos e graxas de aproximadamente 200 mg L⁻¹ e salinidade de 100.000 mg L⁻¹. O óleo utilizado é oriundo do campo da bacia Sergipe-Alagoas. Trata-se de um óleo leve, com grau API (*American Petroleum Institute*) de 40,33 e viscosidade á 40°C de 0,0053 Pa.s.

O procedimento de adsorção foi conduzido adicionando-se 0,1 g do adsorvente a 50 mL de água produzida sintética, acondicionados em um béquer de 100 mL. Na sequência utilizou-se uma mesa agitadora a 200 rpm, para promover o contato do adsorvente com o adsorvato, e ao final de cada ensaio as amostras foram filtradas. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. Os teores de óleo e graxas (TOG) foram quantificados antes e após a execução dos experimentos de adsorção por meio de Espectrofotometria de Absorção Molecular, no equipamento espectrofotômetro Kasuaki no comprimento de 400 nm. O procedimento experimental utilizado foi baseado na adaptação de Bezerril *et al.* (2008) do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, que consiste em duas etapas, a primeira é a construção da curva de calibração, e a segunda é a extração do óleo da água produzida para posterior leitura da absorbância. A priori, foi necessário construir uma curva de calibração do equipamento, para que fosse possível realizar as leituras em um range pré-determinado de 50 a 500 mg L⁻¹. O solvente utilizado tanto no processo de extração quanto de calibração foi clorofórmio.

A quantidade de óleos e graxas adsorvida por massa de adsorvente no equilíbrio foi calculada utilizando a Equação (1)

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V_L}{m_{ads}} \quad (1)$$

Sendo: q = quantidade de óleo adsorvida, dada em mg de adsorvato g⁻¹ de adsorvente; C₀ = concentração inicial de óleos e graxas (mg L⁻¹); C_e = concentração de óleos e graxas no equilíbrio (mg L⁻¹); V_L = volume da solução (L) e m_{ads} = massa de adsorvente (g).

Os ensaios cinéticos foram realizados em bateladas utilizando-se o carvão ativado obtido a partir da vagem da MO impregnada com NaOH, e os tempos utilizados para estudo foram de 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 60 e 90 min. A adsorção de óleos e graxas será realizada utilizando o planejamento fatorial simples 2ⁿ, sendo n = 3 (números de variáveis) e 2 o número de níveis, com uma repetição no ponto central resultando em uma condição de 2³ + 1 = 9 experimentos, em duplicata. As variáveis estudadas foram temperatura, tempo de agitação e pH, dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Níveis dos fatores para o planejamento fatorial simples 2^3

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	25	40	60
Tempo de agitação (min)	10	20	30
pH	3	7	10

Resultados e Discussão

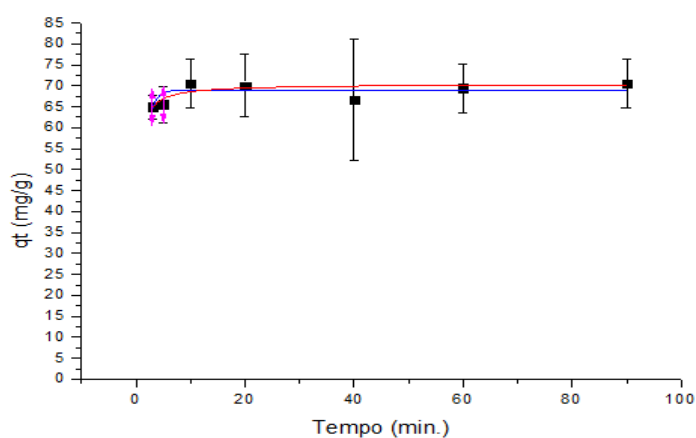
A curva de calibração do composto clorofórmio, obteve um comportamento linear, cujo coeficiente de correlação atingiu 0,995, indicando uma ótima relação de linearidade entre a concentração e o sinal analítico. A partir da curva de calibração é possível obter a concentração final de óleos e graxas na água produzida antes de depois do tratamento com o carvão ativado. A concentração inicial de óleos e graxas (C_0) foi de 223,33 mg L⁻¹. A Tabela 2 mostra a concentração final (C_e) e a quantidade destes componentes adsorvidos (Q_t).

Tabela 2. Concentração final e quantidade de óleos e graxas adsorvidos.

Tempo (min)	C_e (mg g ⁻¹)	Q_t (mg g ⁻¹)
1	88,88	67,22
2	78,88	72,22
3	93,33	64,99
5	92,22	65,55
10	82,22	70,55
20	83,33	69,99
40	90,00	66,66
60	84,44	69,44
90	82,22	70,55

A evolução cinética de adsorção de óleos e graxas para a fase sólida, utilizando a vagem da MO, pode ser visualizada na Figura 1, onde é mostrado também os desvios (erros experimentais) em relação aos experimentos que foram realizados em triplicata.

Figura 1 - Cinética de adsorção do TOG utilizando carvão ativado obtido a partir da vagem da MO.



A partir da Figura 3 é possível verificar que o tempo necessário para o carvão ativado atingir o equilíbrio é rápido e, após cerca de 10 min a quantidade adsorvida tende a permanecer constante. Isto

mostra que a cinética de transferência de massa do óleo para o adsorvente ocorre de forma bem rápida e o tratamento pode ser realizado em um curto período de tempo.

Para avaliar quais modelos se ajusta o equilíbrio do TOG no carvão ativado foram utilizadas as equações de modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, evidente pela curva azul, e pseudo segunda ordem, pela curva em vermelho, para ajustes dos pontos adquiridos durante os experimentos, conforme pode ser observado na Figura 1 (SIMONIN, 2016).

Segundo Simonin (2016) o modelo cinético de pseudo primeira ordem (equação 2) assume que a difusão na partícula é a etapa limitante do processo de adsorção, enquanto que no modelo cinético de pseudo segunda ordem (equação 3) assume que o processo é controlado pela reação de adsorção na interface líquido/sólido do adsorvente.

Equação de pseudo primeira ordem:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

Equação de pseudo-segunda ordem:

$$q_t = \frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

Na qual q_e e q_t (mg.g-1) são as capacidades de adsorção em equilíbrio e em um tempo t respectivamente. K_1 (min-1) é a constante de taxa da adsorção de pseudo primeira ordem e k_2 constante de velocidade de adsorção de pseudo segundo ordem (g.mg-1.min-1).

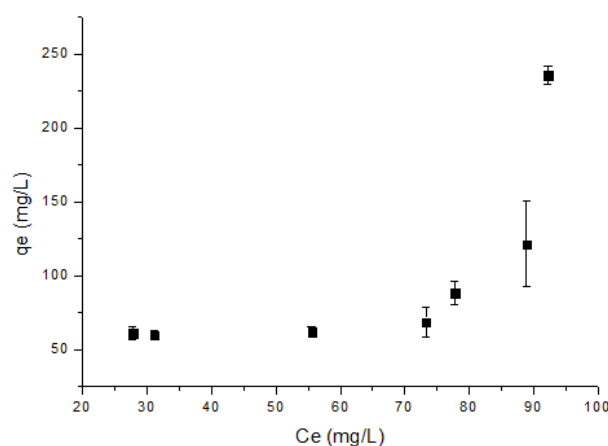
Obteve-se um coeficiente de correlação de 0,56241, q_e de 68,99 (mg/g) e um $K_1 = 0,92595$ (min⁻¹) para o modelo cinético de pseudo primeira ordem. Enquanto que para o de pseudo segunda ordem o coeficiente de correlação foi de 0,79638, q_e igual a 70,36 (mg/g) e um k_2 de 0,05498(g.mg⁻¹.min⁻¹).

Observa-se que o modelo de pseudo segunda ordem obteve um valor de correlação maior em relação ao de primeira ordem e que a capacidade de adsorção em equilíbrio é aproximadamente igual 70,77, valor encontrado experimentalmente para o tempo de 10 minutos. Desta forma é possível afirmar que o modelo cinético de pseudo segunda ordem melhor ajustou os pontos obtidos experimentalmente.

A curva de cinética de adsorção atingiu o equilíbrio, uma vez que a quantidade de óleos e graxas adsorvidos permanece praticamente constantes com o tempo. Apesar do carvão ativado ter atingido o equilíbrio, a eficiência de remoção não foi alta, comparada com estudos apresentados na literatura tal como o de Oliveira et.al (2014) que fazendo uso do carvão ativado comercial para remoção de óleos e graxas apresentou uma eficiência próxima de 90%. Para o carvão ativado desenvolvido o percentual de remoção, após o tempo de equilíbrio de 10 min, foi de cerca de 63% e a quantidade 70,55 mg/g.

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, é possível inferir que a isoterma adquirida nos experimentos (figura 2), é uma isoterma desfavorável, possuindo uma baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Segundo BRUNAUER (1938) é possível classificar a isoterma da figura 2, como sendo do tipo III, estas estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

Figura 2. Quantidade máxima de soluto retirada no adsorvente no equilíbrio (q_e) versus a concentração de equilíbrio (C_e).



Baseando-se nos valores encontrados através do planejamento experimental, é possível analisar os efeitos de cada uma das variáveis sobre a quantidade de corante adsorvida pelo carvão ativado a

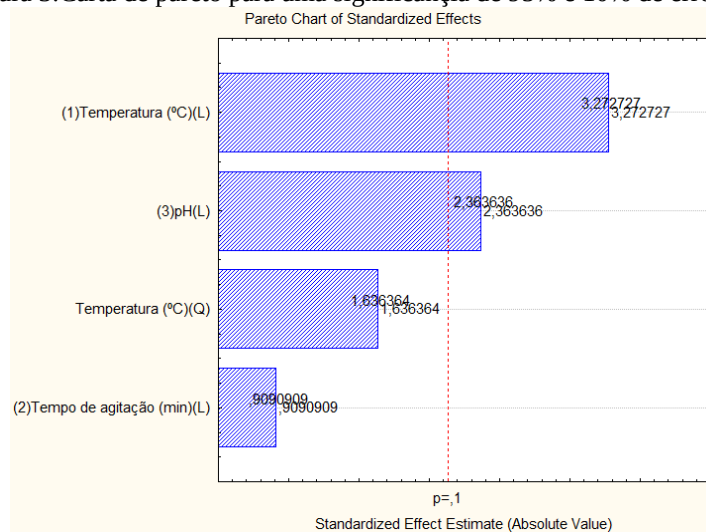
base de NaOH, bem como observar a significância de cada uma das variáveis. Isso pode ser feito através da Carta de Pareto e superfície de resposta, obtida através das análises dos resultados no planejamento experimental no software STATISTICA (tabela 3).

Tabela 3. Matriz experimental e resultados encontrados para cada combinação de variáveis dependentes.

Experimentos	Níveis de variáveis		Resultados	
	Temperatura (°C)	Tempo de agitação (min)	pH	qe (mg/g)
1	25	10	3	69,16
2	25	30	3	72,50
3	25	10	10	85,83
4	25	30	10	94,16
5	60	10	3	90,83
6	60	30	3	97,50
7	60	10	10	97,50
8	60	30	10	95,83
9	40	20	7	99,16

A Carta de Pareto, vide figura 6, nos mostra que a temperatura e o pH são os fatores principais que mais influenciam de forma linear para que o carvão possa ter uma maior adsorção do teor de óleos e graxas da água produzida. É importante destacar que a carta foi gerada para um nível de confiança de 95% e uma probabilidade de significância $\alpha=0,10$. Além disso, apenas os fatores principais temperatura e pH foram estatisticamente significativos nos níveis avaliados, bem como não existe interação entre os fatores.

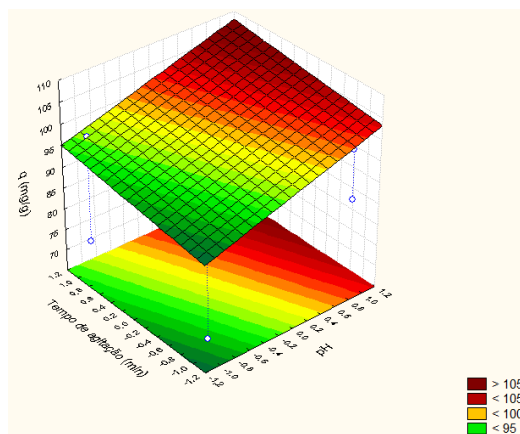
Figura 3. Carta de Pareto para uma significância de 95% e 10% de erro



A análise da superfície de resposta só é possível para o caso envolvendo duas variáveis independentes e fixando uma variável dependente. Como neste projeto estamos trabalhando com três variáveis independentes (pH, temperatura e tempo de agitação) e uma dependente (quantidade de óleos e graxas adsorvida), as superfícies geradas vão sempre combinar duas a duas variáveis independentes, junto com a variável dependente, para fins de análise.

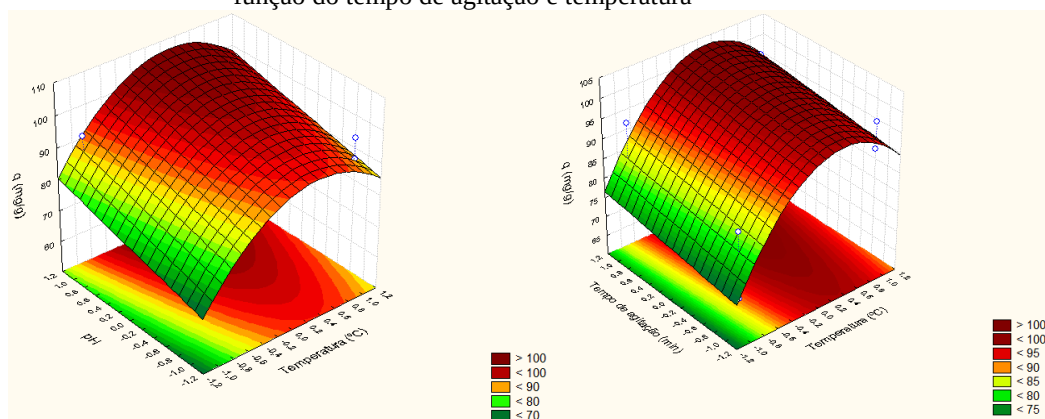
Na figura 4, é possível verificar que tanto tempo de agitação e o pH possuem comportamento lineares, e que a influência do tempo de agitação é muito pequena frente aos outros parâmetros, para se ter uma maior influência do mesmo, seria necessário um maior tempo de agitação consequentemente um maior tempo de contato entre o carvão e a água produzida para se obter uma maior adsorção. Observa-se que aumentando o pH, consegue-se uma maior quantidade de corante adsorvida pelo carvão.

Figura 4. Quantidade adsorvida em função do tempo de agitação e pH.



Nas figuras 5 (a) e 5(b), nota-se que a temperatura até um determinado ponto aumenta a adsorção, mas que depois que ela chega no pico da curva, ela tende a se comportar de forma contrária, ao invés de aumentar, ela pode diminuir a quantidade de corante adsorvida. Este comportamento pode estar relacionado ao tipo de adsorção que para baixas temperaturas, na maioria das vezes, é física e o aumento da temperatura a partir de um ponto ótimo pode estar levando a dessorção do óleo já adsorvido. A constante de adsorção para a fissiorção segue o comportamento da lei de Arrhenius e um aumento da temperatura pode levar a uma redução da adsorção. Além disso, das figuras 5(a) e 5(b) é possível verificar que o comportamento da adsorção com a temperatura não é linear.

Figura 5. (a) Quantidade adsorvida em função do pH e temperatura. (b) Quantidade adsorvida em função do tempo de agitação e temperatura



De acordo com o modelo empírico (equação 2) obtido dos resultados do planejamento experimental, pela qual é possível observar os parâmetros de significância a 95%, são a temperatura e pH.

$$q \text{ (mg/g)} = 99,16 + 7,50\text{Temp} - 11,25\text{Temp}^2 + 2,08\text{Tagitação} + 5,41\text{pH} \quad (4)$$

Para uma combinação no experimento de -1, -1, -1 (25°C, 10 min. de agitação, 3pH) nos informam que o valor a ser preditos para equação de adsorção é de 72,91 (mg/g) enquanto que o valor experimental foi de 69,16. O erro percentual neste caso foi de 5,4 % valor dentro do range de 10% escolhido durante a confecção da carta de pareto, validando assim o modelo da equação 2.

Conclusões

A curva obtida dos ensaios cinéticos de adsorção permitiu a determinação do equilíbrio do sistema, sendo que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor ajustou os pontos, o que

permitiu encontrar a constante cinética de adsorção. No entanto a eficiência obtida para a remoção de óleos e graxas, não foi tão satisfatória, comparando com valores da literatura.

A Isoterma adquirida constata uma curva desfavorável a adsorção do TOG pelo carvão produzido neste trabalho, além de possuir interações fracas entre o carvão ativado e a água produzida. Isto justifica uma menor quantidade adsorvida quando comparado com outros estudos disponíveis na literatura.

A influência dos parâmetros temperatura, tempo de agitação e pH sobre a capacidade de adsorção do material foi realizada através de um planejamento fatorial. A partir dos resultados obtidos foi constatado que para os níveis avaliados apenas os fatores principais temperatura e pH foram estatisticamente significativos e que para a temperatura existe um valor ótimo de máxima a adsorção. Um modelo matemático para predição da quantidade adsorvida em função foi obtido e sua validação foi realizada através da comparação dos valores preditos com os dados experimentais.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) por todo apoio técnico e científico.

Referências Bibliográficas

BRUNAUER, E.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** *Journal of the Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, fev. 1938.

CARVALHO, Patrícia Cristina de Araújo Puglia de. **Tratamento combinado da água produzida de petróleo: filtração, adsorção e foto-Fenton.** 2016. 160f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CASTRO, C. S. **Preparação de carvão ativado a partir de borra de café: uso como adsorvente e como suporte catalítico para remoção de poluentes orgânicos em meio aquoso.** Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2009.

CONAMA 357, Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 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, 17 de março de 2005.

CONAMA 393, Conselho Nacional do Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007. **Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.** *Diário Oficial da União*. Brasília, DF, 8 de agosto de 2007.

FAKHURU'L-RAZIA, A.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z.(2009) **Review of technologies for oil and gas produced water treatment.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, n. 1-2, p. 530-551.

GOMES, E. A.; **Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton.** Dissertação de mestrado. Aracaju. Brasil. 2009.

OLIVEIRA, L. H. et al. **Aplicação de carvão ativado no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica.** XX Congresso Brasileiro de engenharia química. Florianópolis - SC, 2014.

REYNOLDS, R. R. **Produced water and associated issues: a manual for the independent operator.** Norman: Oklahoma Geological Survey, 2003. 56 p. Open-file Report, v. 6.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Desempenho de biomassas na adsorcao de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos.** *Química Nova*. v. 30, 2007. p. 327-331.

SILVA, L. A. **Avaliação catalítica de ferro sobre carvão ativado oriundo da casca de amendoim na degradação do azul de metileno.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia, 2014.

SIMONIN, J.P. **On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics.** *Journal Chemical Engineering*, v. 300, p. 254-263, 2016.