

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da cinética de adsorção de óleo cru utilizando a cinza da casca de arroz como adsorvente

AUTORES:

Gilmar Guilherme da Silva¹, Mayra Almeida Cavalcante¹, Kilton Renan Alves Pereira¹, Fabio Pereira Fagundes¹, Keila Regina Santana Fagundes²

INSTITUIÇÃO:

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

Study of crude oil adsorption kinetics using rice husk ash as adsorbent

Abstract

Currently, the search for alternative processes for the treatment of oil produced water (PW) presents one of the challenges of the sector due to be an effluent that presents several contaminants, including: heavy metals, salts and crude oil (hydrocarbons). The adsorption process appears as a promising treatment alternative due to its selectivity, low cost and high removal efficiency. The literature reports numerous works using alternative adsorbents to remove these contaminants. However, due to the difficulty of finding a universal adsorbent, it is necessary to search for new adsorbents capable of improving the support/adsorbate synergy. In this context, the present work aimed to evaluate the study of oil adsorption kinetics using rice husk ash (CCA) as adsorbent in organic medium, in order to obtain and mechanisms understanding involved during the adsorption process. The adsorption efficiency of the systems was calculated as a function of an oil concentration versus absorbance calibration curve ($\lambda = 800 \text{ nm}$). Regarding the adsorption kinetic study, the experimental tests were conducted in batch and triplicate, and the parameters (time, adsorbate concentration and adsorbent) were predetermined, where the kinetic models were applied (pseudo-first-order and pseudo-second-order). Crude oil removal efficiency results were greater than 89% and the pseudo-second-order model best fit the experimental data with the following results: adsorptive capacity of 0.0036 mg.g^{-1} , K_2 equal at $5139.13 \text{ g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ and contact time of 20 minutes. Given this, CCA has promising potential for removing traces of crude oil and other contaminants present in petroleum produced water.

Introdução

Na exploração e produção de petróleo a maior parte do volume de fluxo de resíduos em operações em plataformas offshore é água produzida, que representa 80% dos resíduos, bem como dos produzidos através da produção de gás natural e para campos que se encontram em estágio de declínio de produção, conhecidos como campos maduros, o volume de água produzida pode atingir 98% ou uma relação água/óleo de cerca 3/1, a produção em um nível global é de 39,5 milhões de metros cúbicos por dia (AL-GHOUTI et al., 2019). Segundo Rosa et al. (2006) com a produção de petróleo, as interfaces óleo-gás e óleo-água variam e durante a vida do campo a interface de gás tende a diminuir e a de água aumentar. Outro fator complicador para a formação da água produzida é o mecanismo de influxo de água.

Uma outra problemática em destaque é o resíduo da agroindústria, que gera inúmeras fontes de biomassa que não aproveitadas ou que não se há aplicação, sendo transformado em rejeitos, que é o caso das fibras lignocelulósicas, como é o caso da casca de arroz, principal resíduo, onde no Brasil com base nos dados de produção de 2016/2017, foram gerados cerca de 149 milhões de toneladas de casca de arroz, sendo possível estimar que o potencial anual de geração de cinzas da casca de arroz (CCA) de 0,49 milhões de toneladas gerados (BRANDALISE, 2018). A CCA apresenta uma estrutura fibrosa, porosa, com alta superfície específica e apresenta alta concentração de sílica na faixa de 85 a 95% (FERNANDES et al., 2016; QUESADA et al., 2017), características essas, necessárias

para o desenvolvimento de matrizes para tratamento de efluentes utilizando a adsorção como mecanismo básico.

O processo de adsorção vem sendo bastante aplicado no tratamento da AP de campos de petróleo, devido sua alta seletividade, baixo custo, alta eficiência de remoção de diversos contaminantes (SIVASHANKAR et al., 2014). Um dos adsorventes mais comuns é o carvão ativado, porém a busca por materiais alternativos vem se destacando na literatura. Nesse contexto, esse trabalho tem por objetivo avaliar o estudo da cinética de adsorção do óleo utilizando as cinzas da casca de arroz (CCA) como adsorvente em meio aquoso, a fim de se obter e compreender os mecanismos envolvidos nas interações entre o adsorvente e o adsorbato.

Metodologia

Reagentes e materiais

Para realização dos experimentos foram utilizados os seguintes equipamentos: Balança semi analítica 8000G; Agitador magnético Fisatom 761; pHmetro pHtek PH100; Espectrofotômetro UV-visível SHIMADZU UV- 201. Os reagentes utilizados nos experimentos foram: óleo cru (empresa Petrobras-UO/RN-CE); Benzeno-C₆H₆ (Dinâmica Química Contemporânea Ltda). O óleo cru utilizado apresenta uma faixa do grau API de 22-23° com densidade absoluta de 920,97 kg/m³ a temperatura de 25 °C, determinado a partir de um equipamento DMA 4200 M. Todos os reagentes foram de grau analítico.

Obtenção das cinzas da casca do arroz

As cascas de arroz foram calcinadas a temperatura de 500 °C por 2 horas com bateladas de 10 gramas de insumo em um equipamento MUFLA modelo 305 C da Shimadzu, no laboratório mecânica da Universidade Potiguar

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em banho finito e em triplicata. A quantidade de adsorbato adsorvido por grama da CCA, representado por q_e , foi determinada usando a Equação (1) (THUAN et al., 2017):

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

Onde: q_e é a quantidade de óleo cru adsorvida no equilíbrio por grama da CCA (mg.g⁻¹); C_0 é concentração inicial de óleo cru (mg.L⁻¹); C_e é concentração de óleo cru que permanece em solução no equilíbrio (mg.L⁻¹); V é volume total da solução (L) e m é a massa da CCA (g).

A eficiência de remoção do adsorbato, 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 (6):

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

Onde: EF é a eficiência de remoção do óleo cru na superfície da CCA (%); Co é concentração inicial do óleo cru (%) e Ce é concentração do óleo cru que permanece em solução no equilíbrio (%).

E para avaliar a cinética de adsorção foram realizados ensaios a partir da variação do tempo de contato entre o adsorbato e adsorvente, sendo mantido a massa de adsorvente ideal, mantendo-se fixo as variáveis temperatura 25°C (temperatura ambiente), velocidade de agitação de 300 rpm e pH 6. Os modelos teóricos a serem utilizados foram os de pseudo-primeira ordem e pseudo-segundo ordem, sendo a escolha do modelo que melhor ajustar os dados experimentais com base no coeficiente de regressão (R²). As Equações (7) e (8) se apresentam na forma linearizada para o modelo pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente (THUAN et al., 2017):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

Onde: q_e e q_t são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t, respectivamente (mg.g⁻¹); K₁ é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min⁻¹) e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹) ou quantidade adsorvida em monocamada; t o tempo de contato entre adsorbato e adsorvente; e K₂ a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (g.mg⁻¹.min⁻¹).

Resultados e Discussão

Obtenção das cinzas da casca do arroz

As cinzas da casca de arroz foram obtidas após processo de calcinação a temperatura 500 °C, conforme pode ser visualizado na Figura 1.

Figura 1. Cinzas da casca de arroz.



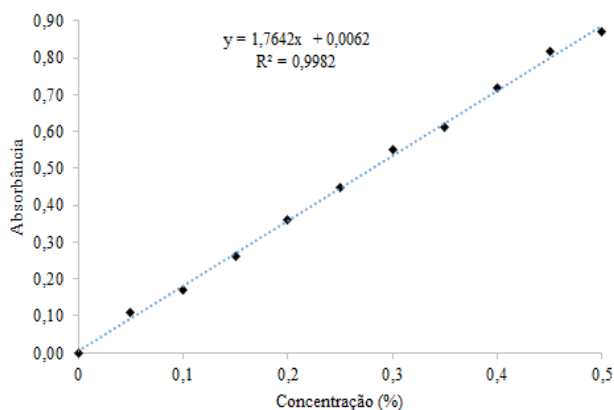
Fonte: Autor, 2019.

Segundo Pouey (2006), as propriedades da cinza da casca de arroz são dependentes do processo de incineração, pois são geradas estruturas morfológicas distintas, amorfa e/ou cristalina, que dependem da rampa de temperatura utilizada pelo equipamento e da temperatura de incineração. No seu estudo foi observado que para as condições de incineração de 500-600°C/1min e 500-600°C/30min, foram as melhores condições quanto à área superficial, sendo 122 e 97 m²/g.

Ensaio de adsorção

Inicialmente foi construída a curva de analítica (Ver Gráfico 1) da solução de óleo cru/benzeno, sendo possível obter a transformação dos valores de absorvância em concentração final da solução, conforme a equação da reta, sendo o modelo válido devido a um coeficiente de regressão (R^2) superior a 0,99.

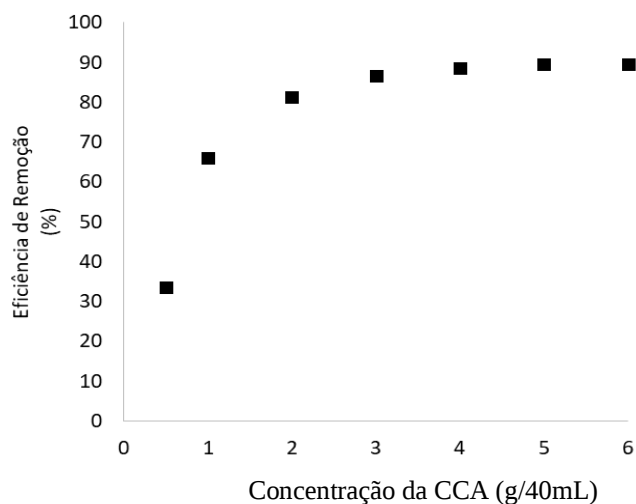
Gráfico 1. Curva analítica da solução de óleo cru/benzeno.



Fonte: Autor, 2019.

A partir do Gráfico 1 se observa que a equação que descreve a concentração no equilíbrio do adsorbato na solução em função da absorvância. O Gráfico 2 representa a eficiência de remoção do óleo cru em função da concentração da CCA a partir de parâmetros pré-determinados ($C_o = 0,5\%$; $V = 40$ mL; Temperatura = 25 °C; pH = 6,0), com intuito de se obter a concentração ideal para os ensaios de cinética de adsorção.

Gráfico 2. Eficiência de remoção do óleo cru em função da concentração do adsorvente ($C_o = 0,5\%$; $V = 40$ mL; Temperatura = 25 °C; pH = 6,0).

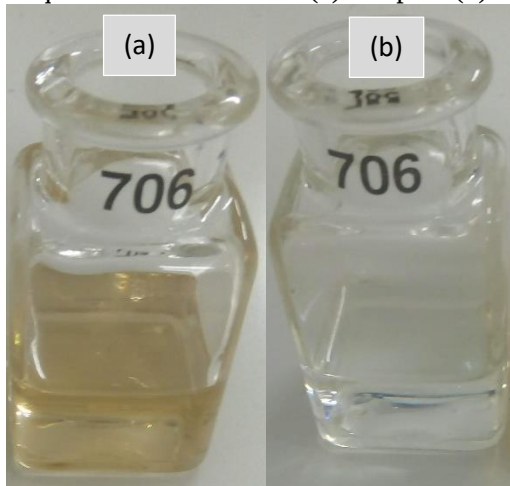


Fonte: Autor, 2019.

De acordo com os dados apresentados no Gráfico 2, fica evidenciado que a concentração ótima de adsorvente ocorre em valores próximos à 3g/40mL e estabilizando a 6g/40mL com eficiência de adsorção próxima a 90%. Esse comportamento é indicativo de que há uma razão líquido/sólido ótima

entre a concentração do adsorvente e contaminante. A literatura relata que a alta capacidade de adsorção da CCA para óleo bruto pesado é decorrente da presença da fase de sílica amorfa na estrutura da CCA para faixa temperatura de calcinação de 300 a 700°C (Kenes et al., 2012). A Figura 2, ilustra uma alíquota do sistema antes e depois do processo de adsorção.

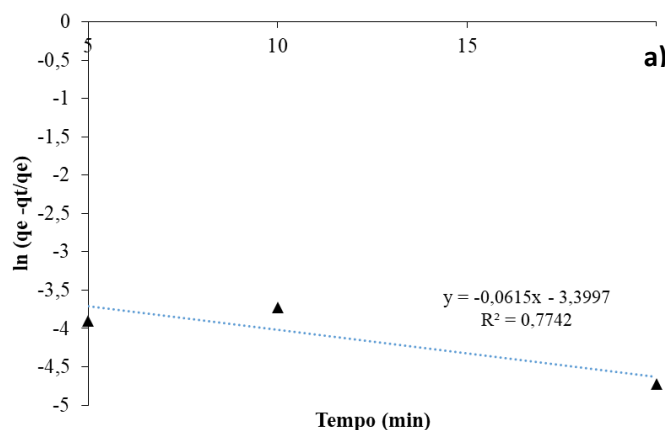
Figura 2. Ilustração da alíquota do sistema antes (a) e depois (b) do processo de adsorção.

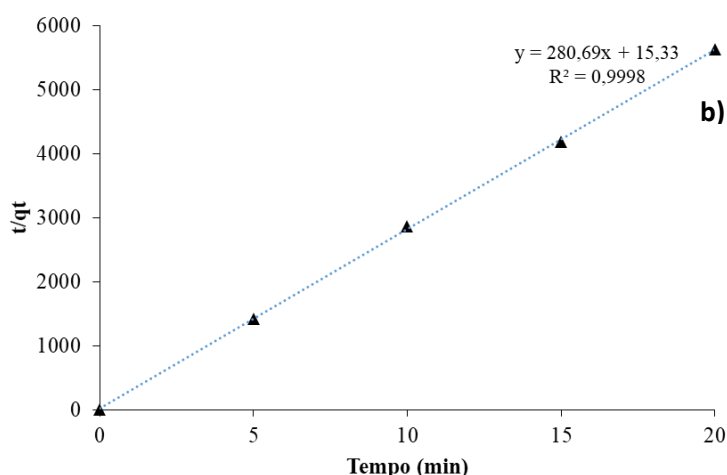


Fonte: Autor, 2019.

A avaliação da cinética de adsorção foi obtida a partir da relação entre a capacidade adsorptiva (q_e) e o tempo de contato entre o óleo cru e a CCA, sendo possível correlacionar os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. A Figura 2 mostra a cinética de adsorção do óleo cru na superfície da CCA a partir das equações na forma linearizada dos modelos utilizados: a) pseudo 1º ordem e b) pseudo 2º ordem.

Figura 2. Cinética de adsorção do óleo cru a partir do modelos: a) pseudo 1º ordem e b) pseudo 2º ordem ($C_o = 0,5\%$; $V = 40 \text{ mL}$; Temperatura = 25°C; pH = 6,0 e Massa do adsorvente = 6g).





Fonte: Autor, 2019.

A partir da Figura 2 observa-se que o modelo de pseudo 2º ordem da função linearizada se ajustou melhor aos dados experimentais, pois o coeficiente de regressão (R^2) foi superior a 0,99. Os dados dos parâmetros cinéticos da adsorção são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros cinéticos de adsorção.

Pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	t (min)	R^2
	0,0300	0,0615	21,56	0,7742
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (g.mg ⁻¹ min ⁻¹)	t (min)	R^2
	0,0036	5139,13	20,02	0,9998

Fonte: Autor, 2019.

A partir da Tabela 1 se observa que no tempo de aproximadamente 20 minutos ocorre a saturação da superfície do adsorvente, ou seja se atinge o equilíbrio do processo de adsorção, o que corrobora com os dados experimentais apresentados. Além disso o valor da capacidade adsorptiva no equilíbrio calculado pelo modelo de pseudo-segunda ordem foi de 0,0036 mg.g⁻¹, sendo este valor muito próximo do experimental que foi de 0,00358 mg.g⁻¹, o que favoreceu para melhores ajustes.

Conclusões

Os resultados obtidos quanto a eficiência de remoção do óleo cru na superfície da cinza da casca de arroz (CCA) atingiu níveis próximos a 90%, fato este se decorre a presença de grupamentos silanóis (SiOH) na estrutura química da CCA, conferindo-lhe uma superfície com afinidade química com estes contaminantes presentes na água produzida (AP). O estudo da cinética de adsorção se observou que o processo de adsorção seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem, demonstrando que a sinergia de interação entre o adsorvente e o adsorbato é favorável para um processo de quimissorção. Diante disto a cinza da casca de arroz (CCA) apresenta um potencial promissor para tratamento de efluentes industriais, especialmente os da indústria do petróleo.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

AL-GHOUTI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse : A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. February, p. 222–239, 2019.

BRANDALISE, João Nelci. **Avaliação ecotoxicológica da cinza de casca de arroz**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

KENES, Kudaybergenov; YERDOS, Ongarbayev; ZULKHAIR, Mansurov; YERLAN Doszhanov. Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 358, 2964–2969, 2012.

POUEY, M.T.F. **Beneficiamento da cinza da casca de arroz residual com vistas a produção de cimento composto e/ou pozolânico**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

QUESADA, D. E. et al. Characterization and evaluation of rice husk ash and wood ash in sustainable clay matrix bricks. **Ceramics International**, 43, p. 463-475, 2017.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: PETROBRAS, 2006.

SIVASHANKAR, R. et al. Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 1–2, p. 36–49, 2014.

THUAN, Tran Van; QUYNH, Bui Thi Phuong; NGUYEN, Trinh Duy; Van Thi HO, Thanh; BACH, Long Giang. Response surface methodology approach for optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb ²⁺ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. **Surfaces and Interfaces**, 209–217, 2017.