

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Adsorção assistida por floculação iônica para tratamento da água produzida.

AUTORES:

ARAÚJO, A. J. L. (Bolsista PRH-55.1); MELO, R. P. F. (Orientador PRH-55.1); SILVA, F. W. M. D. (Coorientador PRH-55.1); CARMO, F. R. D. (Coordenador PRH-55.1); SILVA, P. P. D. (Pesquisadora Visitante PRH-55.1); FERREIRA, D. A. D. C. (Técnica UFERSA).

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA).

ADSORÇÃO ASSISTIDA POR FLOCULAÇÃO IÔNICA PARA TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

Resumo

Na indústria de exploração e produção de petróleo, a gestão de efluentes complexos, contendo água, óleo, gás e contaminantes como hidrocarbonetos, é crucial. Apesar dos esforços regulatórios para reduzir esses efluentes, o desafio persiste globalmente. Legislações como a Resolução CONAMA nº 357/2005 e o Decreto CETESB nº 8468/1976 estabelecem limites para emissões, especialmente de compostos como o fenol, em efluentes industriais. Este estudo investiga a eficiência da adsorção em carvão ativado assistida pela floculação iônica para tratar água produzida sintética contendo fenol. A metodologia incluiu a preparação de efluentes sintéticos com fenol a 100 ppm e a aplicação de tensoativos aniônicos (palmitato de sódio, estearato de sódio, laurato de sódio) seguidos por floculação com cloreto de cálcio. Os resultados mostraram uma remoção significativa de fenol, destacando-se a adsorção com carvão ativado em conjunto com tensoativo, que alcançou mais de 98% de eficiência nos três tipos de tensoativos estudados, em um curto intervalo de tempo. A floculação iônica com cloreto de cálcio reduziu a concentração de fenol em efluentes tratados, sendo a eficiência influenciada pela concentração de fenol, tempo de contato e tipo de tensoativo. A combinação com adsorção em carvão ativado se mostrou superior e mais econômica do que métodos tradicionais. O estudo oferece uma solução eficaz para efluentes fenólicos e aponta novas direções para pesquisas futuras.

Palavras-chave: efluentes de petróleo, fenol, tratamento ambiental.

Abstract

In the oil exploration and production industry, managing complex effluents containing water, oil, gas, and contaminants such as hydrocarbons is crucial. Despite regulatory efforts to reduce these effluents, the challenge persists globally. Legislation such as CONAMA Resolution No. 357/2005 and CETESB Decree No. 8468/1976 sets limits for emissions, especially for compounds like phenol, in industrial effluents. This study investigates the efficiency of adsorption using activated carbon assisted by ionic flocculation to treat synthetic produced water containing phenol. The methodology included preparing synthetic effluents with phenol at 100 ppm and applying anionic surfactants (sodium palmitate, sodium stearate, sodium laurate) followed by flocculation with calcium chloride. The results showed significant phenol removal, with activated carbon adsorption combined with surfactants achieving over 98% efficiency with all three surfactants studied within a short time frame. Ionic flocculation with calcium chloride reduced phenol concentration in treated effluents, with efficiency influenced by phenol concentration, contact time, and surfactant type. The combination with activated carbon adsorption proved to be superior and more cost-effective than traditional methods. The study provides an effective solution for phenolic effluents and suggests new directions for future research.

Keywords: Oil effluents, phenol, environmental treatment.

Introdução

A exploração e produção de petróleo geram grandes volumes de água produzida, composta por água, óleo, gás, impurezas e contaminantes como fenol (Andrade *et al.*, 2010). Esse efluente apresenta

desafios ambientais. Após a separação inicial de óleo e gás, essa água precisa ser tratada para atender às normas regulatórias antes de seu descarte, reuso ou reinjeção (Reynolds, 2003). No Brasil, apesar dos esforços para mitigar o problema, ele persiste, conforme dados recentes da ANP (2023).

Legislações ambientais, como a Resolução CONAMA nº 357/2005 e o Decreto CETESB nº 8468/1976, estabelecem limites para emissões de poluentes tóxicos como o fenol (Brasil, 2005; São Paulo, 1976). A adsorção com carvão ativado é uma técnica eficaz para remover o fenol devido à sua alta capacidade de eliminar contaminantes orgânicos (Aljeboree *et al.*, 2017).

Recentemente, a combinação de técnicas de adsorção com processos auxiliares, como a floculação iônica, tem mostrado resultados promissores na remoção de contaminantes difíceis de tratar. A floculação iônica envolve a interação entre tensoativos aniônicos e cátions, como o cloreto de cálcio, promovendo a coagulação e posterior remoção de poluentes por filtração ou sedimentação (Barros, 2019). Este processo não só melhora a eficiência de remoção de compostos orgânicos, como também reduz o custo energético e a complexidade operacional dos sistemas de tratamento.

Diante disso, este estudo propõe avaliar a eficiência de um sistema de tratamento baseado na adsorção em carvão ativado assistida pela floculação iônica, especificamente para a remoção de fenol em água produzida sintética. A combinação dessas tecnologias visa otimizar o tratamento de efluentes da indústria de petróleo, contribuindo para a mitigação dos impactos ambientais e o cumprimento das normas ambientais vigentes.

Metodologia

Para avaliar a cinética de adsorção do fenol aos flocos do tensoativo, foram realizados os seguintes experimentos. Primeiramente, preparou-se o efluente sintético utilizando fenol (Massa molar = 94,11 g/mol; $\lambda_{\text{máx}} = 273 \text{ nm}$) a uma concentração de 100 ppm para um volume de 50 mL. Em seguida, foram realizadas as pesagens mássicas dos tensoativos sintetizados em laboratório a base de palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, a partir de uma concentração de 2150 ppm, sendo estes dissolvidos em 30 mL de água destilada. Durante o processo de floculação, adicionou-se cloreto de cálcio ao tensoativo com uma concentração de 1075 ppm para promover uma prévia floculação entre os componentes. Posteriormente, ao tensoativo floculado foi adicionado 20 mL do efluente sintético contendo fenol, submetendo-se a mistura ao processo de agitação constante de 150 rpm. Após isso, respeitando-se os intervalos de tempos de contato entre as fases, as soluções foram coletadas e filtradas a vácuo com um papel de filtro qualitativo (15 cm Ø e 80 g/m²). A concentração do fenol no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível (ME-UV1100) no comprimento de onda de 273 nm.

No processo de adsorção com carvão ativado, o procedimento experimental incluiu a adição dos tensoativos aniônicos e do agente floculante, conforme descrito nas etapas mencionadas anteriormente no estudo sobre adsorção com tensoativos aniônicos. Além do preparo de um efluente sintético contendo fenol a uma concentração de 100 ppm para um volume de 50 mL, também foram preparadas soluções de tensoativos sintetizados em laboratório a base de palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, com uma concentração de 2150 ppm. Com base no estudo de Mendonça (2023), foi afirmado que a obtenção de melhores resultados utilizando apenas carvão ativado, com uma menor concentração de fenol no efluente, ocorreu com 6000 ppm. Em seguida, adicionou-se 6000 ppm de carvão ativado em

um volume de 35,83 mL da solução de tensoativo. Posteriormente, o cloreto de cálcio foi adicionado a uma concentração de 1075 ppm para promover uma prévia floculação entre os constituintes. Após a prévia floculação, foram adicionados 10 mL do efluente sintético contendo fenol e a mistura foi submetida ao processo de agitação constante de 150 rpm. Respeitando-se os intervalos de tempos de contato entre as fases, as soluções foram coletadas e filtradas a vácuo com um papel de filtro qualitativo (15 cm Ø e 80 g/m²). A concentração do fenol no filtrado foi determinada utilizando um espectrofotômetro UV-Visível (ME-UV1100) no comprimento de onda de 273 nm. A eficiência de remoção de fenol no efluente foi calculada utilizando a Equação (1).

$$\%Eficiência = \frac{C_{inicial} - C_{diluída}}{C_{inicial}} \times 100 \quad (1)$$

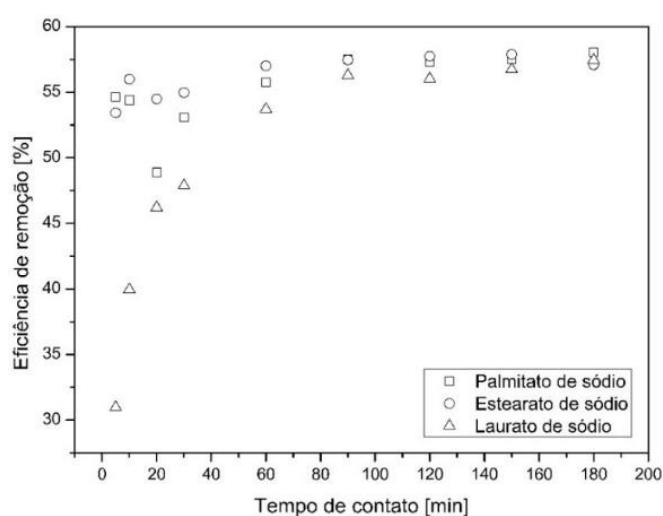
Em que $C_{inicial}$ é a concentração inicial de fenol e $C_{diluída}$ é a concentração de fenol na fase diluída após a separação.

Resultados e Discussão

Os resultados mostram que o tratamento de água sintética com fenol é eficaz, com redução significativa na concentração de fenol confirmada por espectrofotometria. A remoção foi otimizada sob condições específicas de tempo de contato e concentração inicial. O método se mostrou consistente em testes de repetibilidade e superior a outros tratamentos convencionais.

O estudo avaliou o uso de cloreto de cálcio como floculante para remover fenol de um efluente sintético com 100 ppm. O cloreto de cálcio ajudou a coagular e formar aglomerados maiores das partículas do tensoativo, facilitando a filtração e reduzindo significativamente a concentração de fenol. A remoção foi superior a 57% para diferentes tensoativos (palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio) em concentrações de 2150 ppm e uma proporção de cloreto de cálcio de 1075 ppm, com agitação a 150 rpm e tempo de contato de 180 minutos. A Figura 1 ilustra a remoção de fenol com base no tempo de contato e agitação, destacando a eficácia do processo em condições específicas.

Figura 1 – Percentual de remoção de fenol ao longo do tempo utilizando diferentes tipos de tensoativos.



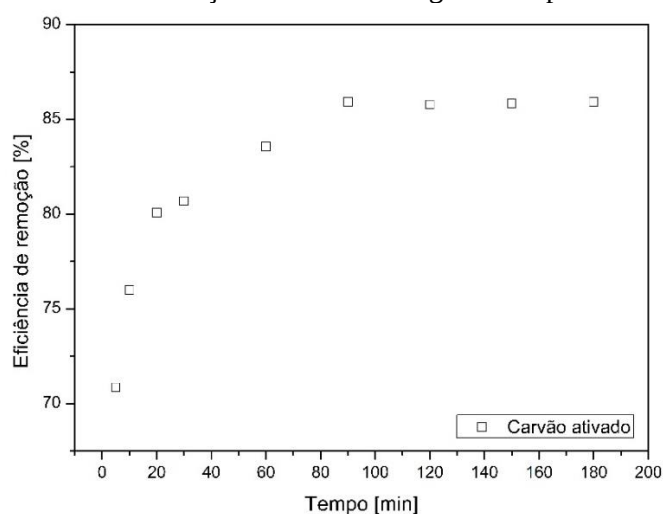
Fonte: Autoria Própria, 2024.

Analisando-se a Figura 1 pode-se observar que a taxa de remoção de fenol aumentou progressivamente com o tempo de contato, atingindo uma eficiência máxima em tempos mais longos. Em contatos de 5 minutos, a eficiência de remoção de fenol para o tensoativo laurato de sódio foi de 31%. Isso deve à sua cadeia carbônica mais curta em comparação com outros tensoativos, resultando em menor eficiência na adsorção e formação de complexos como o fenol em períodos curtos. Os dados indicam que o tempo de contato é crucial para a otimização do tratamento.

Silva (2016) investigou a eficiência de tensoativos não iônicos na remoção de fenol de efluentes aquosos, encontrando que todos os tensoativos analisados conseguiram remover mais de 85% do fenol em concentrações de 0,05 a 0,25%. Já Cavalcante (2016) estudou a remoção de fenol por floculação iônica, observando que maiores concentrações de cloreto de cálcio resultaram em melhores taxas de remoção, com até 65% de eficiência para 1300 ppm de cloreto de cálcio, e flocos mais definidos. Em razões menores de cloreto de cálcio (0,25 a 0,35), a remoção foi significativa, mas menos eficiente devido à formação reduzida de flocos. A razão cálcio/tensoativo de 0,5, que removeu 60% do fenol, foi escolhida pelo custo-benefício. Aumentar a concentração de cloreto de cálcio só melhora a eficiência em 5%, com custo elevado. A otimização da concentração de cloreto de cálcio é essencial para uma remoção de fenol eficiente e econômica.

Neste estudo, a eficiência do carvão ativado na remoção de fenol de efluentes sintéticos foi avaliada. Utilizou-se 6000 ppm de carvão ativado em 50 mL de solução de fenol, monitorando a concentração residual ao longo do tempo. Os resultados mostraram uma remoção superior a 85%, alcançada com agitação a 150 rpm e tempo de contato de 90 minutos. A Figura 2 ilustra a relação entre o percentual de remoção de fenol e o tempo de contato com o carvão ativado.

Figura 2 – Percentual de remoção de fenol ao longo do tempo com carvão ativado.



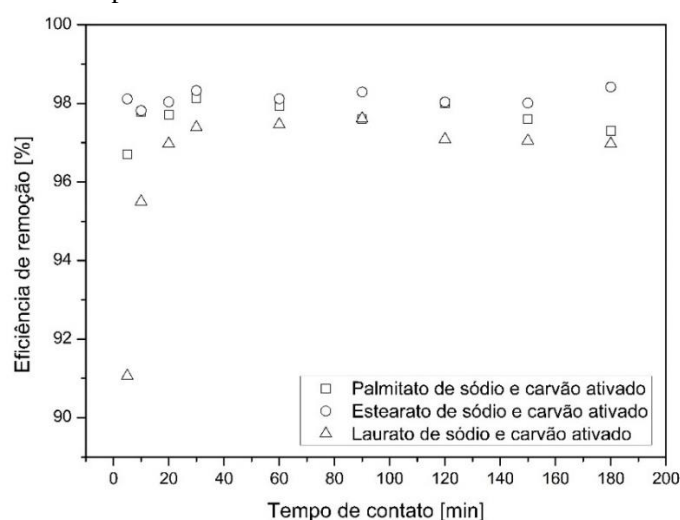
Fonte: Autoria Própria, 2024.

Conforme demonstrado na Figura 2, pode-se observar que, em 90 minutos de contato, a eficiência de remoção tornou-se constante ao longo do tempo, com uma remoção superior a 85% do contaminante presente na solução sintética. No estudo de Mendonça *et al.* (2023), sobre a adsorção assistida por floculação iônica para tratamento da água produzida, também encontrou-se uma eficiência de remoção constante em 90 minutos, com uma remoção de 98%. Schneider (2008), ao estudar a adsorção dos compostos fenólicos sobre carvão ativado, encontrou uma remoção de aproximadamente

40% ao utilizar 200 ppm de carvão ativado. Esses resultados corroboram a importância do tempo de contato na eficiência do processo de adsorção, evidenciando que um período de 90 minutos pode ser suficiente para estabilizar a remoção de contaminantes em diferentes sistemas de tratamento.

Para alcançar melhores resultados na remoção de fenol do efluente sintético, este estudo investigou a eficácia do carvão ativado em conjunto com tensoativos aniônicos para a remoção de fenol de efluentes sintéticos. Foi aplicado 6000 ppm de carvão ativado em conjunto com diversos tensoativos: palmitato de sódio, estearato de sódio e laurato de sódio, em concentrações de 2150 ppm e uma proporção de cloreto de cálcio de 1075 ppm, respectivamente, resultando em uma remoção de fenol superior a 98%. Os experimentos foram conduzidos sob agitação a 150 rpm, com um tempo de contato de 180 minutos. A Figura 3 apresenta a variação do percentual de remoção de fenol ao longo do tempo de contato, comparando diferentes tipos de tensoativos e o uso de carvão ativado.

Figura 3 – Percentual de remoção de fenol em função do tempo utilizando uma única concentração de diferentes tipos de tensoativos combinados com carvão ativado.



Fonte: Autoria Própria, 2024.

Na Figura 3 observa-se que a adição de carvão ativado sobre o tensoativo, teve-se uma melhora significativa na eficiência de remoção do fenol em um curto período, diferentemente da remoção somente com tensoativo e o carvão ativado, conforme as Figuras 1 e 2, respectivamente. Observa-se que a remoção do fenol para o palmitato de sódio e o estearato de sódio é praticamente constante em função do tempo, com uma leve tendência a aumentar, mas com aumento máximo de 2% para o intervalo de tempo estudado, dentro de uma eficiência média de 98%. Já em relação ao laurato de sódio observou-se que nos intervalos de tempo inferiores a remoção chegou a 91%, devido ao tensoativo ter uma cadeia carbônica mais curta em comparação com os outros dois tensoativos estudados, resultando em uma remoção inferior em períodos curtos. Diante disso, pode-se considerar que o equilíbrio é atingido rapidamente, ocorrendo de forma instantânea devido à interação intermolecular do fenol com o tensoativo e sua adsorção pelo carvão ativado.

Simonatto (2017) observou que a adsorção de fenol com carvão ativado foi rápida no início e mais lenta próximo ao equilíbrio, que ocorreu entre 120 e 180 minutos. A pesquisa atual mostrou um padrão similar, com a remoção de fenol se tornando mais lenta após 5 a 30 minutos devido à redução dos sítios vazios. Oliveira *et al.* (2014) descobriram que a remoção de óleo em água produzida sintética

foi de 89% com uma concentração inicial de 95,61 ppm, alcançando equilíbrio em 180 minutos. Com uma concentração maior de 121,54 ppm, a remoção foi ligeiramente menor, 88%, e o equilíbrio foi atingido em 360 minutos, indicando que concentrações mais altas podem prolongar o tempo necessário para alcançar a eficiência máxima.

Conclusões

Os resultados deste estudo demonstram a eficácia dos métodos aplicados para o tratamento de água produzida sintética contendo fenol, destacando-se a floculação com cloreto de cálcio e a adsorção com carvão ativado. A floculação com cloreto de cálcio mostrou-se eficiente na coagulação e remoção de partículas dispersas de tensoativos, resultando em uma redução significativa da concentração de fenol, especialmente em condições de tempo de contato prolongado e agitação.

A adsorção utilizando carvão ativado em conjunto com tensoativo demonstrou uma eficácia excepcional, com remoções de fenol superiores a 98% em um curto intervalo de tempo. Este desempenho superior foi observado independentemente da presença de diferentes tipos de tensoativos. Em contraste, a utilização isolada de tensoativos ou carvão ativado apresentou resultados menos eficazes. O processo de adsorção foi otimizado pela alta capacidade de adsorção do carvão ativado, alcançando o equilíbrio de adsorção de forma rápida e eficiente.

Comparando com estudos anteriores, os resultados confirmam a importância da concentração do cloreto de cálcio e do tempo de contato na otimização da remoção de fenol. Este estudo apresenta um avanço significativo no tratamento de efluentes sintéticos contendo fenol, proporcionando uma base sólida para aplicações práticas e futuras investigações no campo do tratamento de águas residuais industriais.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP-55.1) gerenciada pela Financiadora de Estudos e Projetos (Finep). E a Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) pela infraestrutura.

Referências Bibliográficas

ALJEBOREE, A.M., ALSHIRIFI, A.N., ALKAIM, A.F. Kinetics and equilibrium study for the adsorption of textile dyes on coconut shell activated carbon. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, v. 10, p. 3381–3393.

ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R. S.; PEREIRA, O. A.; DEZOTTI, M. Toxicity assessment of oil field produced water treated by evaporative processes to produce water to irrigation. *Water Science and Technology*. v. 62, p. 693-700, 2010.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal da produção de petróleo e gás natural. Disponível em:

<app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNzVmNzI1MzQtNTY1NC00ZGVhLTk5N2ItNzBkMDNhY2IxZTlxIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTl0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTExNGFmY2FkYzkyZkxMyJ9>. Acesso em: 04 jul. 2024.

BARROS, Edlin Letícia Barbosa de. Remoção de corante de efluente têxtil sintético utilizando floculação iônica. 2019. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357, de 2005. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.unesp.br/pgp/pdf/resolucao35705conama.pdf>>. Acesso em: 04 jul. 2024.

CAVALCANTE, Paula Romyne de Moraes. Remoção de fenol de efluentes aquosos utilizando floculação iônica. 2016. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

OLIVEIRA, L. H., SCHERER FILHO J. A., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI ULSON DE SOUZA, S. M. A. Aplicação de carvão ativado no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10., 2014, Florianópolis. Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Editora Científica, 2014. p. 4-9.

REYNOLDS, R. R. Produced Water and Associated Issues. Oklahoma Geological Survey Open-file Report, 2003.

SÃO PAULO. (Estado). Decreto n° 8468, de 8 de setembro de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Lex: Coletânea de legislação e jurisprudência, São Paulo, SP, 8 set. 1976.

SILVA, Wanessa Paulino Neves. Aplicação de tensoativo não iônico na remoção de fenol de meio aquoso: equilíbrio e modelagem. 2016. 136f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

SIMONATTO, Ariane. Remoção de fenol em efluente sintético através de adsorção com carvão ativado. 2017. 40f. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental), Universidade Federal da Fronteira Sul, Erechim, 2017.

MENDONÇA, M.; Silva, C.; Ferreira, D.; Melo, R.; Ferreira, E. Adsorção assistida por floculação iônica para tratamento da água produzida. n: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 63., 2023, Brasília. Anais [...]. Brasília: ABQ, 2023. Disponível em: <<https://www.abq.org.br/cbq/2023/trabalhos/13/24912-30151.html>>. Acesso em: 25 ago. 2024.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2023. Disponível em: <<https://tede.unioeste.br/bitstream/tede/1869/1/Eduardo%20Luiz%20Schneider.pdf>>. Acesso em: 25 ago. 2024.