

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

ADSORÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS POR BIOMASSAS EM UMA COLUNA DE LEITO FIXO

Elba Gomes dos Santos¹, Odelsia Leonor Sanchez de Alsina², Flávio Luiz Honorato da Silva³

¹ UFCG/PPGEP/ Bolsista PRH-25/ANP - Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB, Tel: (83) 310 1494 e-mail: elbagomes@uol.com.br

² UFPB/CCT/DEQ- e-mail: odelsia@ufcg.br

³ UFPB/CCT/DEQ- e-mail: flhs@ufcg.br

Resumo — Durante os processos de exploração e produção de petróleo e gás natural, uma grande quantidade de água contaminada com poluentes orgânicos é gerada, a qual necessita de um tratamento adequado, antes da sua reutilização ou descarte no ambiente. A adsorção em leito fixo com materiais granulares como adsorventes, tem-se tornado uma importante operação de separação para o tratamento de misturas de gases, água e efluentes. Aplicado em um dos estágios finais da operação de tratamento, reduz significativamente a concentração de muitos poluentes. Para este trabalho, os testes em leito fixo foram realizados com duas amostras de efluentes obtidas da Estação de Tratamento de Efluentes do Pólo Industrial de Guamaré, no Rio Grande do Norte e os resultados obtidos foram analisados em um espectrofotômetro, modelo Hach 2000. Diante dos resultados obtidos, comprovou-se a viabilidade da utilização dos resíduos agrícolas: mesocarpo do coco e bagaço de cana para o tratamento de efluentes gerados e contaminados com os poluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

Palavras-Chave: adsorção, petróleo, biomassa, leito fixo.

Abstract — During crude oil and natural gas exploration and production, large volumes of petroleum hydrocarbons containing produced water are concurrently recovered. Produced water is the largest volume waste stream in the exploration and production processes of oil and gas. During onshore oil recovery, the petroleum hydrocarbon/water mixture is processed through various separations units where the water extract is sometimes discharged into environment. Adsorption in a fixed bed adsorbent is an important method for water and wastewater treatment. Applied as one of the final treatment stages it reduces significantly the concentration of many pollutants. Experiments were made of adsorption of organic pollutants, using coconut mesocarp and sugar cane bagasse in their natural form as biomass. A real effluent obtained in the oilfield Guamaré, in the Rio Grande do Norte state of Brazil, was used in this work. Water with 100 and 50 ppm oil was treated in a fixed bed column. The column with 2.94 cm in diameter and depth bed 23.4 cm, was operated at 7.0 ml/s liquid flow-rate. All experiments were accomplished at temperatures around 30°C; no variation with temperature was found, so an isothermal system was considered. Effluent concentration at the top of the fixed bed was analyzed by spectrophotometry. Breakthrough curves obtained from the experimental concentration were used to estimate adsorption parameters: adsorption capacity and mass transfer coefficient. The results obtained show that biomass is viable as adsorbent for organic pollutant and, once the appropriate hydrocarbons/biomass ratio is considered, it is possible to eliminate almost all contaminants in the wastewater.

Keywords: adsorption, petroleum, biomass, fixed bed

1. Introdução

Durante os processos de exploração e produção de petróleo e gás natural, uma grande quantidade de água contaminada com poluentes orgânicos é gerada, a qual necessita de um tratamento adequado antes da sua reutilização ou descarte no ambiente (Tellez, et. al., 2002). Esta água, produzida juntamente com o petróleo e o gás natural, recebe o nome de água de produção, e geralmente coexiste com o petróleo, nos poros das rochas reservatório, e durante a recuperação do óleo, é transportada associada a este na forma de emulsões água/óleo ou suspensões (Mohamed et al., 2001).

A quantidade de água produzida, juntamente com o petróleo e o gás natural geralmente depende do método de recuperação e da natureza da formação rochosa. Em algumas formações, grandes volumes de água são bombeados para a superfície juntamente com o óleo e o gás natural.

Para se ter uma idéia da quantidade de efluentes gerados e contaminados com produtos orgânicos, estima-se que nas plataformas de óleo offshore, por exemplo, esta quantidade chegue a 2.000 e até 40.000 m³/dia. Além disso, a água produzida pode se misturar com o óleo extraído, o gás, ou a própria água de injeção dos poços. Desta forma tem-se, em geral, um efluente com uma composição muito complexa e variável, de forma que é impossível estabelecer alguns parâmetros, especialmente porque estudos analíticos seguros e complexos desta composição são ainda raros.

Na indústria, a adsorção pode ser definida como um processo de separação físico-químico, o qual vem sendo empregado como um método de tratamento para efluentes industriais, sendo o efluente tratado, reutilizado em outros processos dentro da indústria (McKay et al, 1997).

A adsorção em leito fixo com materiais granulares como adsorventes, tem se tornado uma importante operação de separação para o tratamento de misturas de gases, água e efluentes. Aplicado em um dos estágios finais da operação de tratamento, reduz significativamente a concentração de muitos poluentes. Atualmente, este processo de separação tem sido estudado para aplicação em escala ampliada (Wolborska and Pustelnik, 1996).

O carvão ativo tem sido bastante utilizado em muitos processos industriais devido à sua capacidade de adsorver determinados poluentes. Deste modo a sua utilização e aplicação têm-se desenvolvido ao longo dos anos (Kadirvelu and Namasivayam, 2003).

Mas apesar da sua larga aplicação, a sua utilização torna-se limitada, devido ao seu elevado custo industrial. Deste modo, materiais alternativos, como os resíduos agrícolas têm sido utilizados com sucesso em substituição ao carvão, uma vez que estes materiais são economicamente viáveis, pois são encontrados com grande facilidade em determinadas regiões do Brasil.

Em um trabalho anterior (Santos et al, 2003) verificaram o comportamento de algumas biomassas no tratamento de efluentes orgânicos provenientes do petróleo, verificando que o mesocarpo do coco e o bagaço de cana foram os materiais que apresentaram melhores valores de capacidade de adsorção para estes contaminantes.

Estes dois materiais são bastante abundantes na região Nordeste e podem ser utilizados tanto na matéria-prima para a fabricação de novos adsorventes, como o carvão ativo, bem como empregados na sua forma natural, diminuindo assim o custo operacional (Tsai et al 2001).

Estudos anteriores mostraram que o equilíbrio de adsorção das biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana para alguns hidrocarbonetos alifáticos (pentano, hexano, heptano e octano), na faixa de 30°C de temperatura foram encontrados como sendo do tipo Langmuir (Santos et al, 2004). Desta forma, o estudo da dinâmica da adsorção destes hidrocarbonetos em uma coluna de leito fixo se torna de grande importância para o tratamento de efluentes orgânicos contaminados com produtos orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

2. Metodologia

Para os testes em leito fixo foram utilizadas duas amostras de efluentes obtidas da Estação de Tratamento de Efluentes do Pólo Industrial de Guimarães, no Rio Grande do Norte. As composições das amostras enviadas estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações dos efluentes utilizados.

Efluentes utilizados	Composição
Amostra (C1)	100 ppm
Amostra (C2)	50 ppm

Os valores da vazão de operação e da altura do leito fixo foram obtidos de acordo com as condições de operação do equipamento experimental. Estas condições de operação para cada biomassa foram:

- Vazão de operação de 2,5 cm³/s e altura de leito fixo de biomassa de 23,6 cm;
- Vazão de operação de 125 cm³/s e altura de leito fixo de biomassa de 23,6 cm.

A análise dos teores de óleos e graxas antes e após as corridas experimentais obtidos na coluna de leito fixo foi realizada em um espectrofotômetro, modelo Hach 2000, o qual se encontra no Laboratório Químico para o Tratamento de Efluentes no Centro Nacional de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco.

As biomassas selecionadas para o desenvolvimento desta etapa do projeto de pesquisa foram: mesocarpo do coco e bagaço de cana. Estas foram escolhidas devido à grande facilidade de adquiri-las, uma vez que são abundantes na Região Nordeste.

Antes de utilizados, os adsorventes foram triturados e peneirados, em peneira de malha 170 mesh, para se obter uma granulometria entre 1,50 – 2,00 mm. Essa granulometria foi utilizada por Tsai et al., (2000).

Para a realização dos testes com a biomassa “in natura” efetuou-se inicialmente a lavagem do material com bastante água destilada em um funil de separação, sob agitação manual por 10 minutos, segundo a metodologia de Petroni et al., (1999). Esse procedimento permitiu a remoção de materiais indesejáveis, tais como açúcares, taninos, lignina, etc, que de alguma forma, podem prejudicar os resultados experimentais. Em seguida, os adsorventes foram submetidos à secagem, em temperatura ambiente.

Após este tratamento os bioadsorventes secos foram então armazenados em sacos plásticos, devidamente lacrados, até a sua utilização.

2.1. Equipamento experimental

O equipamento experimental utilizado neste trabalho, foi a coluna de adsorção em leito fixo, apresentada na Figura 1. Este é composto basicamente por um tanque de armazenamento de PVC com capacidade para 2 litros e por uma coluna de vidro (leito fixo), com altura de 30cm e diâmetro interno de 2,94cm. Ambos, tanque de armazenamento e coluna de leito fixo, estão conectados entre si através de tubos PVC.

A saída da emulsão do tanque de armazenamento se dá pelo fundo do recipiente, que se encontra acoplado a uma bomba, cuja vazão é controlada manualmente. A emulsão entra pela parte inferior da coluna de leito fixo e no topo desta são retiradas aliquotas a serem analisadas.

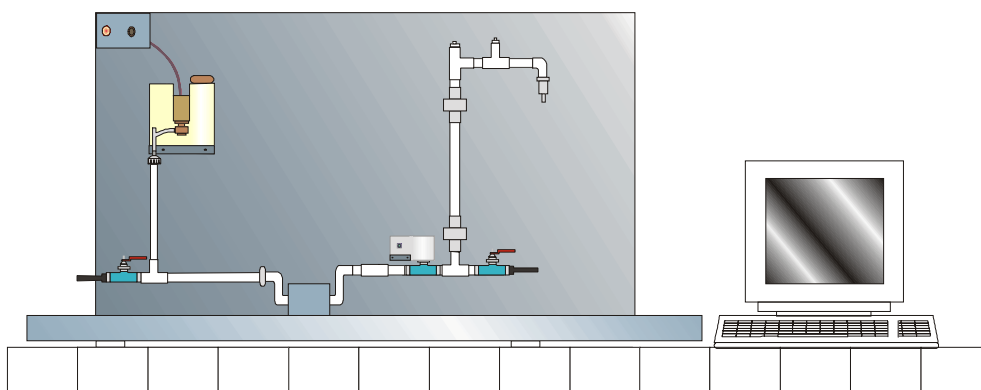


Figura 1. Coluna de Leito Fixo.

Uma válvula de regulação fina está conectada entre a saída do tanque de alimentação e a entrada da coluna de leito fixo, a fim de impedir a passagem da emulsão antes do início da corrida experimental. Válvulas idênticas se encontram nas extremidades do equipamento, para a retirada da emulsão remanescente, após o término do procedimento experimental.

3. Resultados

As Figuras 2 (a) e (b) ilustram os resultados obtidos para os valores de concentração final do efluente obtida no topo do leito fixo, para os diversos tempos de funcionamento, para os experimentos realizados com os efluentes de campos de petróleo, utilizando o mesocarpo do coco e o bagaço de cana “in natura” como recheio da coluna de leito fixo.

Como ilustrado na Figura 2 (a), as curvas de ruptura obtidas mostraram que a saturação do leito fixo ocorreu em aproximadamente 400 segundos de corrida experimental, quando se trabalhou com uma concentração de entrada de óleos e graxas elevada, 100 ppm.

Quando se utilizou um efluente com uma concentração de 50 ppm de óleos e graxas, observou-se, na Figura 20, que o leito fixo de biomassa não se saturou, durante os 480 segundos de corrida experimental.

Para o bagaço de cana, Figura 2 (b), diferente do observado na Figura 2 (a) para o mesocarpo do coco “in natura”, a saturação do leito fixo ocorreu com os dois efluentes utilizados, ou seja, em 100 ppm de óleos e graxas como também com 50 ppm de óleos e graxas.

Os resultados ilustrados anteriormente, nas Figuras 2 (a) e (b) podem ser melhor visualizados nas Figuras 3 e 4 onde foram obtidos os valores da concentração média do efluente final, no topo do leito fixo em função do tempo de funcionamento do equipamento experimental.

Pode-se observar, na Figura 3, que os valores da concentração média de óleos e graxas, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana foram praticamente coincidentes, em todos os tempos de funcionamento do leito fixo.

Observa-se também, nesta figura, para os experimentos realizados com uma concentração de óleos e graxas de 100 ppm, que nos primeiros instantes de funcionamento do leito fixo, de 0 a 240 segundos, a concentração média de óleos e graxas no efluente final foi inferior a 5,0% do valor inicial, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana.

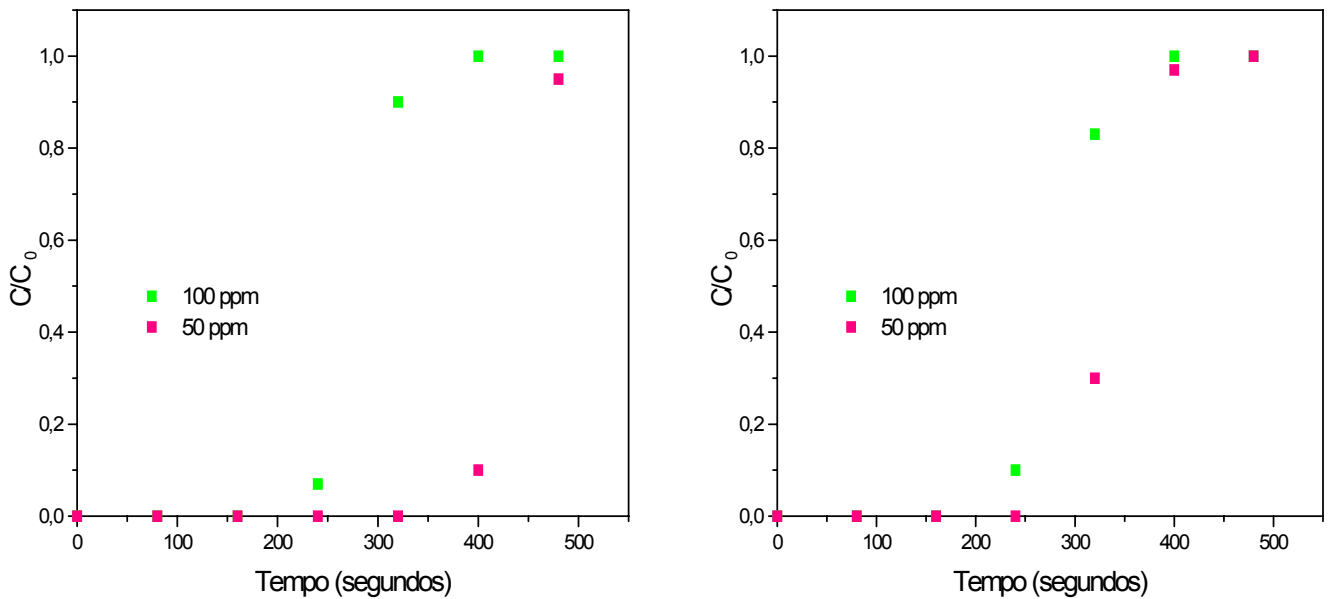


Figura 2. Curva de ruptura com concentrações de entrada de 100 e 50 ppm de óleos e graxas, uma vazão de operação de $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e uma altura de leito fixo de 23,6cm. (a) mesocarpo do coco (b) bagaço de cana.

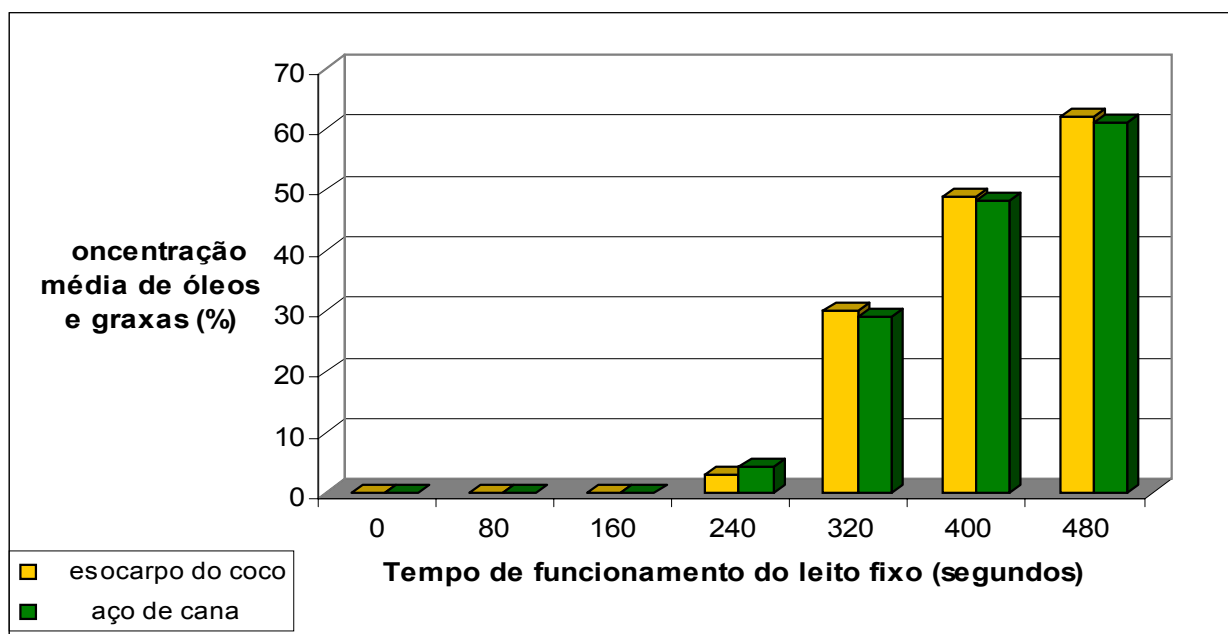


Figura 3. Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana “in natura”, utilizando um efluente com 100 ppm de óleos e graxas

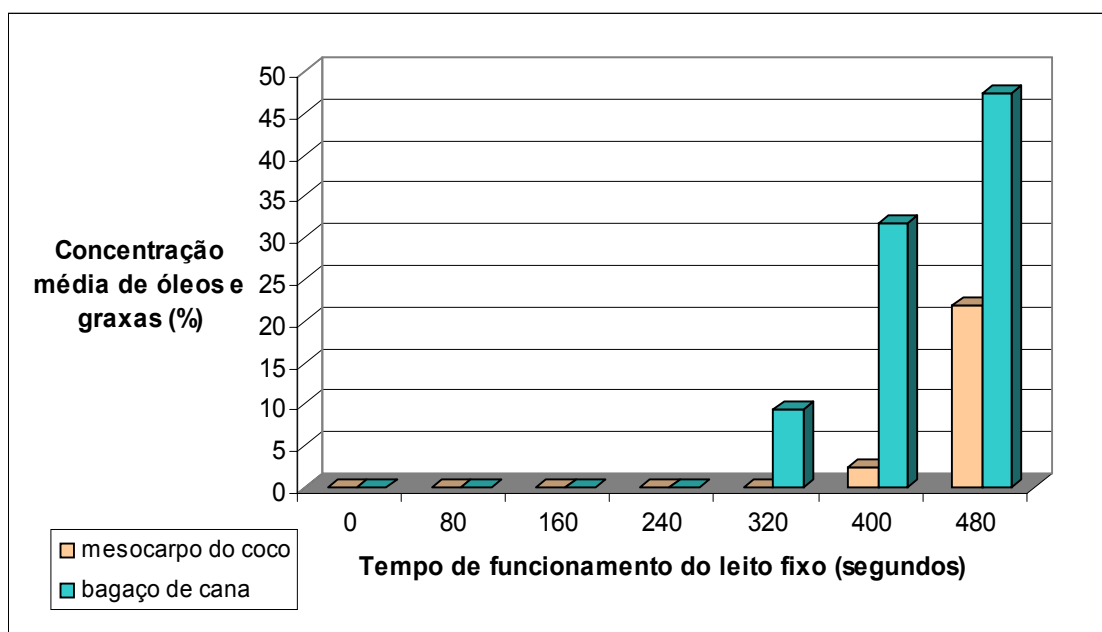


Figura 4. Concentração média de óleos e graxas em função do tempo de funcionamento do leito fixo para o mesocarpo do coco e o bagaço de cana “in natura”, utilizando um efluente com 50 ppm de óleos e graxas.

Para os demais tempos de funcionamento do leito fixo, verifica-se na Figura 3, que os valores das concentrações médias de óleos e graxas no topo do leito fixo, tanto para o mesocarpo do coco como para o bagaço de cana aumentam rapidamente.

Observa-se também nesta Figura, que mesmo ocorrendo a saturação do leito para as duas biomassas, a concentração média de saída do efluente final foi de aproximadamente 60% do valor inicial, ao final do procedimento experimental.

A Figura 4 ilustra o tempo de funcionamento do leito fixo para uma concentração de óleos e graxas de 50 ppm, utilizando as biomassas mesocarpo do coco e bagaço de cana respectivamente, como recheio da coluna.

Verifica-se que para concentrações de entrada com valores pequenos de óleos e graxas, 50 ppm, que nos primeiros 320 segundos de funcionamento, foi possível eliminar todo o contaminante orgânico, utilizando o mesocarpo do coco como recheio do leito fixo. Utilizando esta biomassa como recheio do leito fixo, pode-se observar, na Figura 4, que os valores de concentração média de saída do efluente final chegaram a valores um pouco superiores a 20% do valor da concentração de entrada de óleos e graxas, ao final de todo o tempo de funcionamento da coluna de leito fixo.

Já para o bagaço de cana, embora ocorra a saturação do leito fixo nos instantes finais de funcionamento, a concentração média de óleos e graxas na saída do leito fixo foi inferior a 50% do valor inicial.

4. Conclusão

Diante dos resultados obtidos, comprovou-se a viabilidade da utilização dos resíduos agrícolas: mesocarpo do coco e bagaço de cana para o tratamento de efluentes gerados e contaminados com os poluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo.

Os experimentos realizados no equipamento experimental ilustrado anteriormente na Figura 1 mostraram que, dependendo do teor de óleos e graxas presentes no efluente, da vazão de operação do sistema e da altura do leito de biomassa utilizada, pode-se reduzir ou até mesmo remover completamente estes poluentes.

Estes resultados mostram que além de reduzir o teor de óleos e graxas, podem também eliminar os resíduos agrícolas, dispostos no meio ambiente, responsáveis tanto pela poluição do solo como pela poluição visual. Outra vantagem também, da utilização destes resíduos, é a sua posterior utilização como fonte de energia.

5. Agradecimentos

A ANP (Agencia Nacional do Petróleo) pelo apoio financeiro e ao Centro de Tecnologia do Couro e do Calçado Albano Franco pela utilização dos equipamentos para a realização das análises de óleos e graxas.

6. Referências

- KADIRVELU, K., NAMASIVAYAM, C.; Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, Vol. 7, pp 471 –478, 2003.
- McKAY, G., EL GEUNDI, M., NASSAR, M.; Adsorption Model for the Removal of Acid Dyes from Effluent by Bagasse Pith Using a Simplified Isotherm. *Adsorption Science & Technology*, Vol 15, No. 10, pp 737-752, 1997.
- MOHAMED, R. S., RAMOS, A. C. S.; LOH, W.; Comportamento Interfacial dos Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Estabilização de Emulsões do Tipo A/O e Adsorção sobre Superfícies Sólidas. XVI Congresso de Engenharia Mecânica – COBEM 2001.
- PETRONI, S. L. G., PIRES, M. A. F.; Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfas. *Química Nova*, Vol 23, pp 477-481, 1999.
- SANTOS, E. G., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L. H.; Estudo do equilíbrio de adsorção de hidrocarbonetos em biomassas. -, V Encontro Norte / Nordeste de Catálise - Química Verde: Transformações de Processos Limpos, Recife, Pernambuco novembro de 2004.
- SANTOS, E. G., ALSINA, O. L. S., SILVA, F. L. H Cinética de adsorção de poluentes orgânicos por bioadsorventes. – ., 2º- Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, junho de 2003.
- TELLEZ, G.T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water. *Advances in Environmental Research*. Vol. 06, pp 455-470, 2002.
- TSAI, W. T., CHANG, C. Y., WANG, S.Y., CHANG, C.F., CHIEN, S.F., SUN, H.F.; Preparation of activated carbon from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂. *Bioresource Technology*, Vol 78, pp 203 – 208, 2001.
- WOLBORSKA, A., PUSTELNIK, P.; A Simplified Method for determination of the Break-Through Time of an Adsorbent Layer. *Water Research*, Vol 30, No 11, pp 2643-2650, 1996.