

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da Viabilidade do Emprego de Bioadsorventes para a adsorção do óleo da Água de Produção

AUTORES:

Rodolfo Ticiano Marques Nogueira¹

Orientador(a): Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura²

Co-Orientador(a): Afonso Avelino Dantas Neto³

¹Bolsista da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, discente do curso de Engenharia Química.

²Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

³Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

TÍTULO DO TRABALHO

Estudo da Viabilidade do Emprego de Bioadsorventes (mesocarpo do coco) para a adsorção do óleo da Água de Produção

Abstract

During the process of extracting the oil, unfortunately, produces large amounts of waste water (produced water) which contains many harmful substances, and if they are released into the environment without any treatment, can cause pollution groundwater and soil. And due to the large amount of produced water generated in oil exploration, there is a constant effort to develop new methodologies, economically viable, for the waste water treatment. This paper aims to available a biomaterial from agricultural wastes (coconut) which has been extensively studies as biosorbent for the removal of oil from produced water. The Langmuir model showed the best similarities, and this research was possible to describe the behavior of biodegradable materials like an alternative adsorbent, low economic cost, in removing oil and grease from produced water.

Keywords: produced water, biosorbent and models of adsorption.

Introdução

A importância da indústria petrolífera para a sociedade se faz presente no cenário atual com a produção de inúmeros derivados de grande utilidade, entretanto, o processo de extração do petróleo pode trazer prejuízos ambientais irreversíveis, logo, existe a necessidade de se estudar e desenvolver novas estratégias que visem contornar esse efeito.

Durante o processo de extração do petróleo ocorre a produção de um rejeito químico (água de produção) que se caracteriza por apresentar uma grande quantidade de contaminantes orgânicos e inorgânicos (Ahmadum et al., 2009), e caso sejam lançados ao meio ambiente, sem nenhum tratamento, podem provocar a poluição de lençóis subterrâneos e do solo (Neff, 2002). Então, existe uma preocupação e fiscalização constante de órgãos públicos, como o CONAMA, quanto ao lançamento deste efluente no meio ambiente, e tem se estabelecido critérios rígidos em relação ao limite máximo de certos produtos químicos. Assim, a água produzida poderá ser lançada, diretamente ou indiretamente, no mar desde que obedeça a uma concentração média mensal de óleos e graxa de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (Resolução 393/07-CONAMA).

Aliado ao fato da água ser um recurso escasso em alguns países e devido à grande quantidade de água de produção gerada na exploração de um poço de petróleo (Singh, 2010) existe um esforço constante em desenvolver novas metodologias, economicamente viáveis, para o tratamento deste efluente. Sendo assim, esta água, uma vez tratada, pode ser utilizada para outros fins, como: na irrigação, para uso industrial e para estimular a extração de petróleo. Dentro deste contexto, a adsorção aparece como uma operação unitária com grande potencial para o tratamento deste efluente industrial, principalmente quando se utiliza adsorventes naturais (como biomassa de caju, do coco, da cana de açúcar) que são subprodutos ou rejeitos da indústria ou agricultura.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho da biomassa residual do mesocarpo do coco seco na adsorção de óleos dissolvidos na água de produção, a fim de propô-la como um bioadsorvente que pode ser utilizado na indústria petrolífera, agregando valor econômico, social e ambiental a um rejeito agrícola abundante na região.

Metodologia

Preparação dos bioadsorventes

Neste trabalho foi utilizado o mesocarpo do coco seco “in natura” obtidas localmente. As fibras foram lavadas com água corrente, para a remoção de materiais indesejáveis, e seca à temperatura ambiente. Em seguida, as fibras passaram por uma nova lavagem, onde foram aquecidas até 70°C em banho-maria, a fim de realizar uma limpeza mais eficaz, e seca em estufa, a 60°C, por 24h, segundo metodologia preconizada por Senthilkumaar *et al.* (2000). As biomassas foram trituradas e peneiradas para obtenção de partículas com tamanhos entre 0,1 a 2,0 mm, granulometria proposta por Tsai *et al.* (2000).

Obtenção da água de produção sintética

A solução de óleo, que foi utilizada neste trabalho, deverá obedecer a concentrações previamente definidas por Gomes (2009), com teor de óleo e graxas na ordem de 400-600 ppm. As amostras de óleo foram obtidas da bacia de Urucu (AM), com densidade de 0,79 g/mL. Uma massa de óleo, específica para cada TOG de água de produção desejada, era adicionada num erlenmeyer de 500 mL, e o restante do volume foi completado com água destilada. Esta amostra foi submetida a uma agitação constante com rotação de 20000 rpm durante 30 minutos, no agitador Turratrec mod.102, para obtenção de uma emulsão O/A (óleo em água).

Determinação do teor de óleo nas amostras

O método escolhido para determinar a concentração de TOG nas amostras foi o método do clorofórmio, onde é realizada uma extração do óleo da emulsão através deste solvente, obedecendo à metodologia de Curbelo (2002). Inicialmente foi construída uma curva de calibração *absorbância versus concentração*. A taxa de extração definida no trabalho foi de: 2,0 mL da amostra e 5,0 mL de solvente, segundo trabalho descrito por Silva (2007), utilizando apenas uma etapa de extração. Em seguida, o material foi agitado durante 10 minutos, e centrifugou-se o material para permitir uma melhor separação entre as fases, a fim de que todo o óleo presente na emulsão ficasse contido na fase solvente. A leitura foi realizada através de análise de absorbância num Espectrofotômetro de UV-visível Modelo Cary, num comprimento de onda de 262 nm. Segundo APHA (1985); a absorbância de 262 nm é comumente usada para estimar a concentração de óleo em amostras de água, este comprimento de onda mede faixas de C-H de aromáticos, possibilitando, assim, determinar a concentração de óleo através da curva de calibração.

Determinação do tempo de equilíbrio (cinética de adsorção)

Para a obtenção do tempo de equilíbrio, pesaram-se oito amostras do adsorvente, e adicionou a cada uma 50 mL da solução com a água de produção sintética. As amostras foram submetidas a uma agitação manual sob temperatura ambiente de 25°C e, de cada uma, foi retirada uma alíquota após um determinado período. O tempo de equilíbrio é atingido quando a concentração de óleo e graxas remanescente na solução não variar mais.

Ensaio em banho finito

Os experimentos de adsorção em banho finito foram conduzidos em erlenmeyers de 50 mL a temperatura ambiente de 25°C. Cada corrida foi realizada com oito amostras contendo, em cada frasco, massas variáveis de adsorvente e um volume constante de uma solução de água de produção com concentração inicial de óleos conhecida. Após a mistura, os frascos foram submetidos à agitação constante, com o propósito de atingir o equilíbrio, sendo, em seguida, a emulsão submetida a uma filtração utilizando uma placa porosa, para ser, então, determinada a concentração de óleos em equilíbrio.

Idealizando que o inerte, a água, não seja adsorvido, pode-se encontrar as capacidades de adsorção (q -massa de soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa de adsorvente) de cada amostra através da equação (1), utilizando a concentração inicial (C_0) e no equilíbrio (C_e) em mg.mL^{-1} do adsorvivo, o volume (V) de solução utilizado em mL e a massa de adsorvente adicionada (W) em g.

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

Em seguida, foram determinadas as isotermas de adsorção que relacionam a concentração de óleo sobre o adsorvente (q – mg/g) com a concentração de adsorbato (óleo) na fase fluida quando o equilíbrio é atingido (C_e – mg/mL), para encontrar o modelo teórico que mais se aproxima dos dados experimentais.

Resultados e Discussão

Efeito do tempo no equilíbrio de adsorção

O mesocarpo do coco seco utilizado apresentava granulometria de 0,200 mm, obtida a partir de um peneiramento específico. Nos ensaios de cinética de adsorção foram utilizadas duas amostras:

Amostra 01 - Uma amostra de água de produção com concentração inicial de $C_0=0,5918$ mg/mL (591,8 ppm).

Amostra 02 - Uma amostra de água de produção com concentração inicial de $C_0=0,5838$ mg/mL (583,8 ppm).

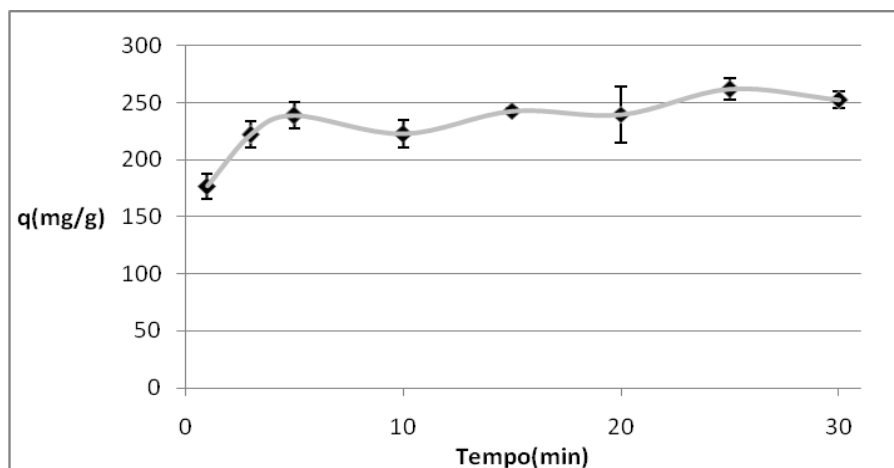


Gráfico 01. Cinética de adsorção do óleo no mesocarpo do coco seco.

Após os ensaios de cinética, verificou-se que o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio foi de 20 minutos. Este tempo foi adotado nos outros ensaios para encontrar o comportamento das isotermas de adsorção.

Isotermas de adsorção

Na tentativa de encontrar o modelo que melhor descreve a adsorção deste sistema, foram estudados, neste trabalho, dois modelos teóricos de adsorção: Langmuir e Freundlich. A Tabela 01 mostra os dados obtidos pelos ensaios de adsorção em banho finito. Os Gráficos 02 e 03 representam os dados da Tabela 01 após uma linearização das equações dos respectivos modelos.

Tabela 01. Dados da adsorção.

Amostra	peso real(g)	Co (mg/mL)	C _e (mg/mL)	q _e (mg/g)	C _e /q _e
1	0,0705	0,3558	0,080460939	195,2759298	0,000412037
2	0,0903	0,3558	0,256934424	54,74284385	0,00469348
3	0,105	0,3558	0,072895584	134,7163886	0,000541104
4	0,1253	0,3558	0,062489361	117,0433516	0,000533899
5	0,151	0,3558	0,100377894	84,57685629	0,001186825
6	0,2078	0,3558	0,109888626	59,17020549	0,001857161
7	0,2522	0,3558	0,074161623	55,83631582	0,001328197

Gráfico 02. Modelo de Langmuir.

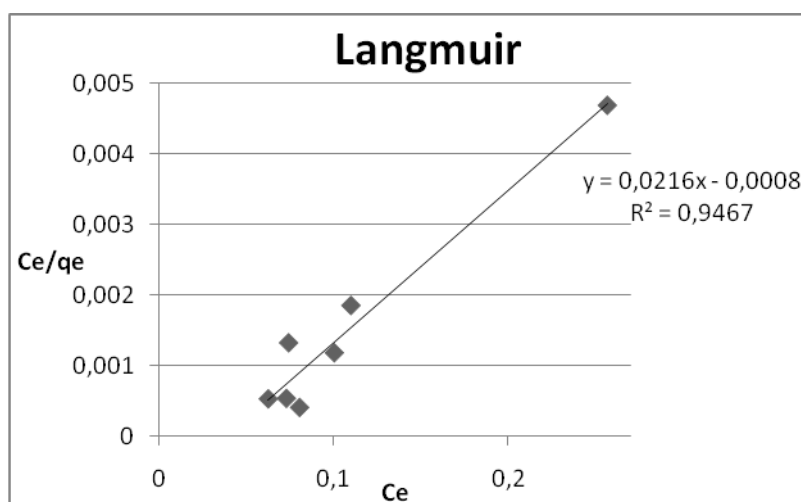
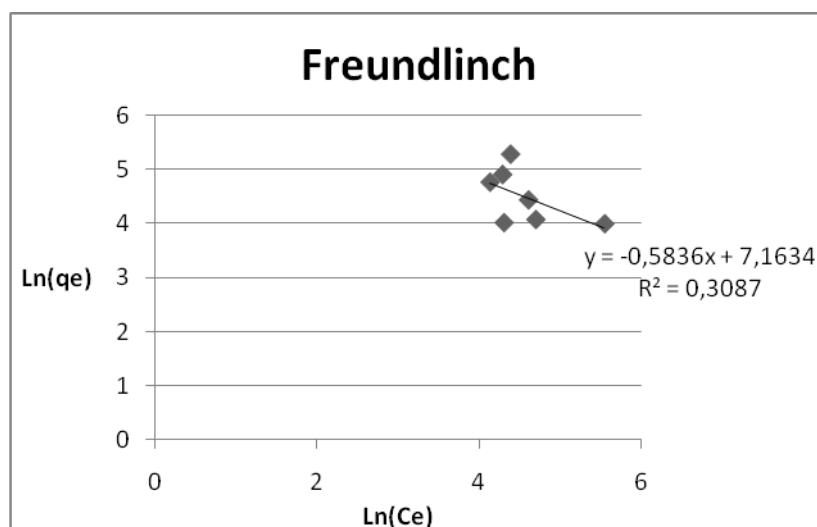


Gráfico 03. Modelo Freundlich:



Conclusões

O modelo matemático de Langmuir apresentou uma melhor equivalência com os dados experimentais. Com a realização desta pesquisa foi possível descrever o comportamento de materiais biodegradáveis como um adsorvente alternativo, de baixo custo econômico, na remoção de óleo e graxas provenientes da água de produção. Este resíduo, após adsorver óleo, pode servir como fonte de combustível para máquinas geradoras de calor e vapor.

Agradecimentos

A ANP e a FAPERN através da comissão gestora do PRH/ANP (PRH-14), pela concessão da bolsa, possibilitando ampliar os conhecimentos na área de petróleo e complementar a formação profissional através da infra-estrutura no NUPEG/DEQ/UFRN. Eventuais erros, naturalmente, são de responsabilidade dos autores.

Referências Bibliográficas

APHA American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater, 16th Edition, eds. A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498- 499. APHA, Washington, DC, 1985.

AHMADUN, F.R.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L.C.; BIAK, D.R.A.; MADAENI, S.S.; ABIDIN, Z.Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 170, Issue 2-3, Pages 530-551, October 2009.

CONAMA(Conselho Nacional do Meio aAmbiente). Resolução nº 393. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Art. 4º, de 08 de agosto de 2007.

CURBELO, F.D.S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de mestrado. PPGEQ, UFRN. Natal – RN, Março de 2002.

GOMES, E.A. Tratamento combinado da água produzida de petróleo por eletroflotação e processo fenton. Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos. Universidade Tiradentes, 2009.

NEFF, J.M. Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water. *Elsevier*, The Netherlands, 2002.

SENTHILKUMAAR, S., BHARATHI, S., NITHYANANDHI, D., SUBBURAM, V.; Biosorption of Toxic Heavy Metals from Aqueous Solution. *Bioresource Technology* 75, pp 163-165, 2000.

SILVA, J. H. Estudo da captura de óleo em uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de água produzida. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Meio-Ambiente, Natal/RN, 2007.

SINGH, R. Produced water treatment for beneficial uses. *Filtration + Separation*, January 2010.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; WANG, S. Y.; CHANG, C. F.; CHIEN, S. F.; SUN, H. F. *Resources Conservation and Recycling* 2000, 32, 43. 9. *Quim. Nova*