

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Remoção de óleo em água produzida usando xisto retornado

AUTORES:

L. M. Gonçalves Jr.^a, D.M.A. Melo^a, M.A.F. Melo^a, P.M. Pimentel^b, L. A. M. Siqueira^a, A.L.C. Assunção^a, G. González^c

INSTITUIÇÃO:

^aUniversidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, CP 1662, 59078-970, Natal/RN, Brasil

^b Universidade Rural do Semi-Árido, campus Angicos, CEP 59515-000, Angicos/RN, Brasil

^cCentro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Ilha do Fundão, Q.7, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPEURO, 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 6ºDPETRO.

Remoção de óleo em água produzida usando xisto retornado

Resumo

Neste trabalho, o uso de xisto retornado, um rejeito da pirólise do xisto betuminoso, foi investigado como um adsorvente para remoção de óleo em água produzida. Os testes de adsorção foram realizados pelo método banho finito, e foram estudados alguns fatores que influenciam o processo de adsorção, tais como pH, temperatura, e salinidade e quantidade de adsorvente. Os experimentos mostraram que o material exibe boa capacidade de adsorção e que os dados se correlacionaram bem aos modelos de Langmuir e Freundlich. Os estudos de adsorção em coluna mostraram que o xisto retornado tem boa aplicabilidade em virtude da grande quantidade de óleo disperso removido da água produzida

Palavras-chave: Xisto retornado, Água Produzida, Óleo, Adsorção.

Abstract

In this study, retorted shale, a reject from the pyrolysis of oil shale was investigated as an adsorbent for removal of oil in produced water. The adsorption tests were performed by the finite bath method, and were studied some factors affecting the adsorption process, such as pH, temperature and salinity and amount of adsorbent. The experiments showed that the material exhibits good adsorption capacity and the data fit to the Langmuir and Freundlich models. The studies of adsorption in column showed that the retorted shale has good applicability because of the large amount of dispersed

Keywords: Retorted Shale, Produced water, Oil, Adsorption.

1. Introdução

A água produzida são aquelas co-produzidas durante a recuperação de petróleo e gás natural nas operações de produção *onshore* e *offshore*. Durante a vida produtiva de um campo petrolífero, o volume de água produzida pode atingir mais de dez vezes o volume de petróleo extraído [1,2]. Volumes dessa magnitude representam um grande problema para as indústrias petrolíferas, tornando-se necessário um método de descarte que seja ambientalmente adequado e que tenha o menor custo possível. Nos campos maduros é natural à existência de uma enorme quantidade de água produzida que ao invés ser descartada, pode ser reaproveitada, de forma cíclica no processo de recuperação secundária de petróleo, sem que seja necessária a captação de grandes quantidades de água de outras fontes [3]. O fenômeno da adsorção é responsável por uma grande quantidade de processos industriais e é de extrema importância para proteção ambiental. Dentre as aplicações

práticas da adsorção encontram-se os processos catalíticos, separação de misturas diversas, purificação de água, ar e solo e tratamento de esgoto industrial e doméstico [3]. Diferentes tipos de materiais naturais ou sintéticos tem sido testados como adsorventes [4-8], no presente trabalho, xisto retornado (XR), um resíduo sólido da pirólise do xisto betuminoso, foi estudado com um possível adsorvente não convencional e de baixo custo para remoção de óleo em águas produzidas. Parâmetros que influenciam a adsorção, tais como salinidade, massa do adsorvente, temperatura e pH foram investigados. Trabalhos recentes mostraram que esse material pode ser usado para remoção de metais pesados de águas residuais[9,10].

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

As amostras de xisto retornado foram coletadas na Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UN-SIX), localizada em São Mateus do Sul-PR, e fornecidas pelo CENPES. As amostras foram fornecidas com granulometria variada e submetidas à classificação granulométrica por peneiras de separação. A faixa granulométrica de operação usada durante os experimentos de adsorção foi de - 48 + 65 mesh. Todos os ensaios foram feitos sem qualquer tratamento prévio da amostra.

2.2 Preparação da emulsão óleo em água

A emulsão óleo em água utilizada nos experimentos foi preparada agitando-se em um mixer 3 gotas de óleo em 1 L de água industrial durante 10 minutos, resultando em uma concentração de 200 mg L⁻¹, isso permitiu simular as condições de emulsão da água produzida.

2.3 Estudos de Adsorção

Experimentos de adsorção foram realizados na faixa de temperatura entre 15 e 35 °C, através do método volume finito de líquido, mais conhecido como “batch”. Para cada isoterma, uma série de erlenmeyer de 100 ml foram usadas, preenchidos com 50 ml da emulsão óleo-água a uma concentração de 200 mg L⁻¹. Uma quantidade conhecida de XR, 0,2 g a 2,0 g, foi então adicionado em cada erlenmeyer e agitado a 250 rpm em uma incubadora modelo TECNAL TE-420. Um período de aproximadamente 1 h foi o suficiente para o sistema entrar em equilíbrio. A concentração de óleo foi medida por extração do óleo da fase aquosa com clorofórmio. O óleo dissolvido em clorofórmio foi lido em um espectrofotômetro UV-Visível HITACHI U-2000. Uma quantidade de óleo adsorvido sobre o adsorvente foi calculada usando a seguinte equação:

$$q = \frac{V_L (C_i - C_{Eq})}{m_{ads}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde, q corresponde à quantidade de óleo adsorvido por

quantidade de adsorvente (mg.g^{-1}), V_L , o volume de emulsão usado (L), m_{ads} é a massa de adsorvente (g), C_i e C_{eq} , concentrações iniciais e finais (mg.L^{-1}), respectivamente.

Para o estudo do efeito do pH na adsorção de óleo emulsionado em água sobre xisto retornado foram adicionados 50 mL da emulsão água e óleo em 5 enlenmeyers e ajustados os valores de pH em 2, 4, 6, 8 e 10. Em cada enlenmeyer foi adicionado 0,2 g de xisto retornado de granulometria -48+65 μ m. Nos ensaios realizados para se determinar a influência da salinidade sobre a adsorção, foram preparadas emulsões óleo/água com KCl e NaCl, separadamente, cada uma com concentrações de 0, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 g.L^{-1} , totalizando 18 enlenmeyers. Em cada enlenmeyer foi adicionado 0,2 g de xisto retornado. O ensaio foi realizado à temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$, rotação de 250 rpm durante 1 hora. A influência da massa do adsorvente foi avaliada com o objetivo de determinar o quanto se pode dosar de adsorvente em função da concentração inicial de adsorbato. Nesse teste foram adicionados 0,2 a 2,0 g de xisto retornado para uma concentração inicial de óleo de 200 mg.L^{-1} . O ensaio foi realizado à temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$, rotação de 250 rpm, durante 1 hora.

2.4 Adsorção em coluna

Os ensaios de coluna de adsorção foram realizados em coluna de vidro de 2,0 cm de diâmetro interno e 10,0 cm de leito de xisto retornado de granulometria -48+65 μ m, totalizando 10,0 g de adsorvente. Na parte inferior da coluna foram utilizados bolas de silicone como suporte para o leito de xisto retornado. A vazão dada pela bomba peristáltica foi de 15 mL.min^{-1} na saída da coluna. O ensaio foi realizado à temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ com uma concentração inicial de emulsão de 100 mg.L^{-1} de óleo em água produzida, durante 5 horas com retirada de amostra a cada 10 minutos.

2.5 Procedimentos matemáticos

2.5.1 Isotermas de Adsorção

Os dados de adsorção de óleo por XR foi correlacionado com os modelos de Freundlich e Langmuir. O modelo de Langmuir descreve relativamente bem a adsorção física ou química em monocamada sobre superfícies sólidas e pode ser escrito na forma da equação 2

$$q = \frac{q_m C_{eq}}{b + C_{eq}}, \quad (2)$$

Onde C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L^{-1}), q é a quantidade de adsorbato na superfície do adsorvente (mg/g), b é a constante de Langmuir (L/mg), o qual pode ser considerada como uma medida da energia de adsorção e q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg/g) ou limite de saturação de uma monocamada.

O modelo de Freundlich admite que diferentes sítios com várias energias são envolvidos no processo de adsorção. As isotermas de Freundlich podem ser escritas de acordo com a equação abaixo:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

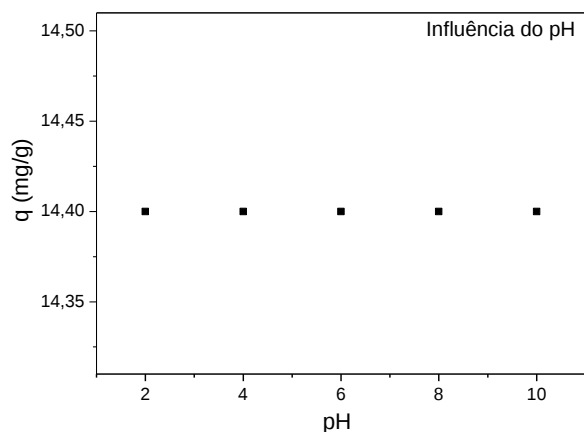
Onde K_F e n são as constantes de Freundlich relacionadas a capacidade de adsorção e intensidade da adsorção, respectivamente.

3. Resultados e Discussão

3.1 Efeito do pH

O comportamento de adsorção de óleo numa faixa de pH de 2-10 é mostrado na Fig 1a, onde observa-se que o pH não afeta a capacidade de adsorção de óleo no xisto. Portanto, para a adsorção de óleo em água produzida não se faz necessário o ajuste para um pH ótimo de trabalho para esse adsorvente.

a)



b)

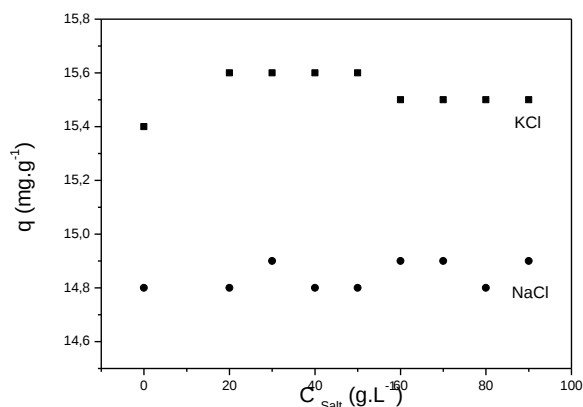


Figura 1- Efeito da quantidade de óleo adsorvido por quantidade de adsorvente em função de a) pH e b) salinidade

3.2 Efeito da salinidade

As águas oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam sais dissolvidos em quantidades superiores aos da água do mar. Baseando-se nessas informações, estudou-se a influência dos sais KCl e NaCl no processo de adsorção de óleo em xisto retornado. A Fig. 1b mostra o efeito da salinidade do KCl e do NaCl sobre a adsorção de óleo em xisto retornado. Conforme pode ser observado, o aumento da concentração de sal tem pouca influência na quantidade de óleo adsorvida pelo xisto retornado. O óleo não compete com os sais durante a adsorção em xisto retornado e as quantidades adsorvidas não se alteram com o aumento da salinidade.

3.3 Efeito da massa do adsorvente

Para investigar o efeito da quantidade de adsorvente na remoção de óleo de água produzida, usando xisto retornado, utilizou-se varias massas de adsorvente em diferentes erlenmeyers para uma

mesma concentração inicial. Como pode ser observado na figura 2, o aumento da massa de adsorvente causa o decréscimo na quantidade de óleo residual na emulsão ao final do teste, ou seja, quanto maior a quantidade de adsorvente, mais óleo é adsorvido.

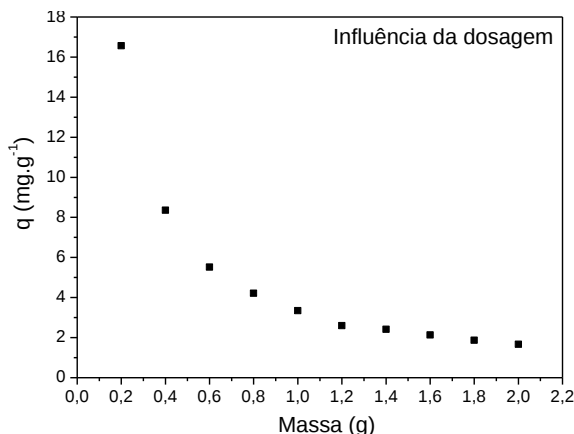


Figura 2- Efeito da quantidade de óleo adsorvido por quantidade de adsorvente em função da massa do

3.5 Isotermas de adsorção

Neste trabalho foram utilizados os modelos de Langmuir e Freundlich para descrever o processo de adsorção de óleo emulsionado em água sobre xisto retornado. Todos os parâmetros das isotermas foram calculados utilizando-se as isotermas na forma linearizada, figuras não mostradas. No processo de adsorção estudado, o equilíbrio de adsorção é estabelecido quando a concentração de óleo na emulsão se encontra em equilíbrio com a superfície do adsorvente.

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram ajustadas aos dados experimentais para os ensaios realizados às temperaturas de 15, 20, 25, 30 e 35 °C. Os resultados podem ser observados nas figuras 3ª e 3b e os parâmetros obtidos de cada isoterma encontram-se nas tabelas 1 e 2. Comparando-se os dados das isotermas, observa-se que os pontos experimentais melhor se ajustaram ao modelo de Langmuir numa espécie de adsorção favorável e isoterma do tipo I. Os altos coeficientes de correlação mostrados nas tabelas sugerem que embora o modelo de Langmuir seja o mais adequado para descrever o processo, o modelo de Freundlich também pode ser usado para descrever o equilíbrio da adsorção de óleo em xisto retornado. O fato dos dados se ajustarem melhor ao modelo de Langmuir indica que há a formação de uma monocamada de óleo na superfície do adsorvente. Observa-se também que há um aumento do valor da capacidade máxima de adsorção q_m com o aumento da temperatura, o que indica que os sítios foram ativados com essa elevação de temperatura. Os dados também indicam que a temperatura de adsorção mais favorável ao processo é 25 °C, por apresentar o maior fator de adsorção e a menor concentração de equilíbrio. Ensaios à temperaturas superiores a 40 °C tornaram-se inviáveis para estudo de adsorção por que a emulsão torna-se instável.

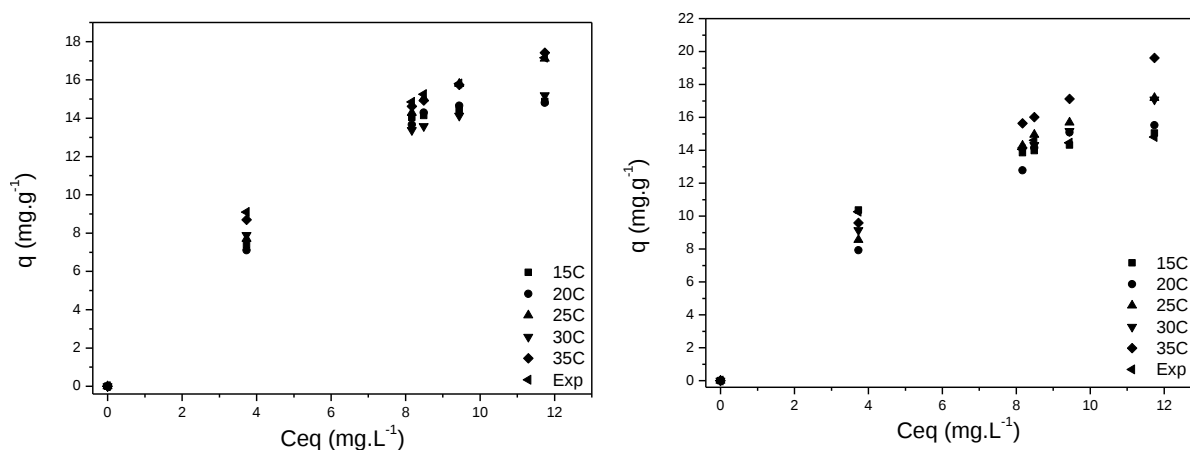


Figura 3- a) Isotermas de Langmuir e b) de Freundlich nos ensaios realizados às temperaturas entre 15 e 35 °C

Tabela 1 – Coeficiente de correlação e constantes de Langmuir

Constantes de Langmuir			
T (°C)	b	q_m (mg.g ⁻¹)	R ²
15	1,83	17,20	0,9993
20	2,64	18,16	0,9996
25	2,25	23,22	0,9999
30	5,30	22,06	0,9954
35	9,12	30,95	0,9999

Tabela 2– Coeficiente de correlação e constantes de Freundlich.

Constantes de Freundlich			
T (°C)	K	n	R ²
15	8,58	0,22	0,9851
20	4,35	0,51	0,9983
25	9,36	0,32	0,9960

30	4,46	0,54	0,9992
35	4,21	0,57	0,9995

3.6 Adsorção em coluna

A figura 4. mostra o perfil da curva de ruptura do ensaio em coluna de adsorção recheada com xisto retornado. Nela pode-se observar que o tempo de ruptura encontrado foi de 160 minutos. Após 240 minutos de ensaio, registrou-se grande queda de pressão devido à obstrução da coluna com adsorbato, com isso a vazão de operação caiu de 15 mL.min⁻¹ para 6 mL.min⁻¹. A saturação do leito ocorre após 250 minutos de ensaio.

Pelo estudo de equilíbrio realizado a 25 °C, calculou-se a capacidade máxima de adsorção para o xisto retornado, $q_m = 23,22 \text{ mg.g}^{-1}$, como pode ser observado na tabela 1. Partindo-se de uma concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ de óleo emulsionado em água produzida e operando-se a uma temperatura controlada de 25 °C, tem-se que para uma vazão de 15 mL.min⁻¹ o volume de emulsão percolado durante o tempo de ruptura foi de 2,4 L. A massa de óleo adsorvida pela coluna foi de 240 mg (2,4 L x 100 mg.L⁻¹), o que resulta numa capacidade máxima de adsorção de 24 mg.g⁻¹ (240 mg/10 g de xisto retornado), valor aproximado ao encontrado através da isoterma de Langmuir a 25 °C.

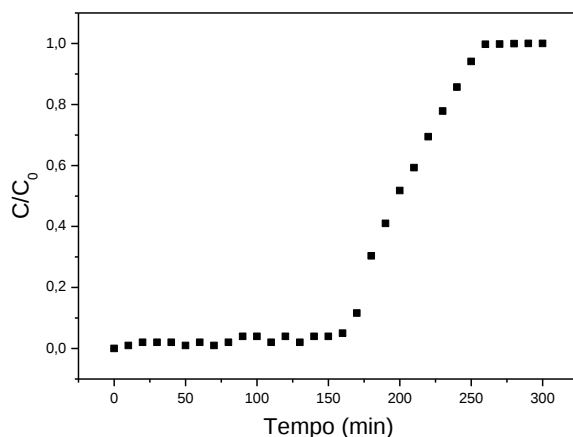


Figura 4.– Perfil da curva de ruptura da adsorção de óleo emulsionado em água usando coluna com recheio de xisto

4. Conclusões

A adsorção de óleo em xisto retornado parece não sofrer influência do pH e da salinidade da água, o que o torna muito viável, podendo ser usado em diversas situações sem qualquer modificação. Analisando os modelos de isotermas de adsorção testados, verificou-se que o modelo de Langmuir foi o que mais se adequou aos experimentos, embora o modelo de Freundlich também possa ser usado de forma muito satisfatória. As isotermas geradas são do tipo I e a adsorção ocorre de forma favorável e em monocamada. No teste de adsorção em coluna verificou-se que o tempo de ruptura é de 160 minutos e o processo se dá com grande queda de pressão o que pode ser observado pela redução na

vazão. De forma geral, pode-se concluir que o xisto retornado é um adsorvente com grande potencial para ser usado no tratamento de águas produzidas destinadas à recuperação de petróleo, tendo em vista que além de todos os benefícios gerados ao processo há também a possibilidade de regenerar e encontrar outros usos para o resíduo, agregando valor ao mesmo.

Agradecimentos

Ao CNPq e ao CENPES

Referências Bibliográficas

- [1] STEPHENSON, M.T., Components of Produced Water: A Compilation of Industry Studies. SPE paper N° 23313.(1992). 6 p.
- [2] HUM, F., TSANG, P., KANTZAS, A., HARDING, T., Is it possible to treat produced water for recycle and beneficial reuse SPE paper N° 97685. (2005). 13 p.
- [3] DABROWSKI, A., Adsorption - From theory to practice. Advances in colloid and interface science. 93 (2001) 135-224.
- [4] CAMBIELLA, A., ORTEA, E., BENITO, J.M., PAZOS, C., COCA, J., Treatment of oil-in-water emulsions: Performance of a sawdust bed filter, J. Hazard. Mater. 131 (1-3) (2006) 195-199.
- [5] RADETIC, M.M., JOCIC, D.M., JOVANCIC, P.M., PETROVIC, Z.L., THOMAS, H.F., Recycled wool-based nonwoven material as an oil sorbent, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 1008-1012.
- [6] LIM, T.-T., HUANG, X., Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup, Chemosphere 66 (5) (2007) 955-963.
- [7] AHMAD, A.L., SUMATHI, S., HAMEED, B.H., Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: a comparative study, Chem. Eng. J. 108 (2005) 179-185.
- [8] CHOI, H.M., MOREAU, J.P., Oil sorption behavior of various sorbents studied by sorption capacity measurement and environmental scanning electron microscopy, Microsc. Res. Tech. 25 (1993) 447-455.
- [9] PIMENTEL, P. M., MALDONADO, G., SILVA, C. N., MELO, M. A. F., MELO, D. M. A., ASSUNÇÃO A. L. C.. Removal of lead ions from aqueous solution by retorted shale, Sep. Pur. Tech. 56 (2007) 348-353
- [10] PIMENTEL, P. M., MELO, M. A. F., MELO, D. M. A., ASSUNCAO, A. L. C., HENRIQUE, D. M., S. JR., C. N., Gonzalez, G. Kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption, Fuel Process. Tech. 89 (2008) 62-67