

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA PRODUZIDA EM ZEÓLITA A POR ICP OES.

AUTORES:

Breno Gustavo Porfírio Bezerra¹, Izabel Kaline da Silva Oliveira², Sibele Berenice Castela Pergher³, Djalma Ribeiro da Silva³

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós Graduação em Química, ²Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, ³Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ESTUDO DE ADSORÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA PRODUZIDA EM ZEÓLITA A POR ICP OES.

Abstract

The produced oil water has complex nature that deserve attention because the generation of high volumes and the complexity of its composition in high levels of toxic contaminants. The CONAMA establishes the conditions and effluent discharge standards determining the maximum concentrations of parameters. The A zeolite adsorbent was used in a study of removal of metals present in the produced water. The treatment was made through per 50 mL of the solution in contact with a mass of 0.25 g of the zeolite in periods ranging from zero to 24 hours, at the end of time were filtered and taken on ICP-OES analysis. The elements studied were Co, Cd, Cr, Mo, Pb, and Zn. It can be seen that there has been a decrease in value of the concentration of all analytes to a time 4hours. The values found in the ideal time of 4 hours are in concentration below the maximum value allowed, established by Resolution No. 430 of the National Environmental Council.

Introdução

A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. As águas produzidas apresentam, em geral, altos teores de contaminantes tóxicos como, por exemplo, metais como Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn.

O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada e irreversível no ambiente marinho.

A legislação ambiental brasileira, através do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, definida através da resolução 430, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros.

Mesmo com o atual avanço tecnológico, existe uma grande dificuldade para tratar estes resíduos, logo se faz necessário desenvolver e aprimorar os atuais processos de tratamento. Uma alternativa é o uso da zeólita A, que é uma típica zeólita sintética que apresenta alta capacidade de adsorção, tamanho de canais e cavidades uniformes e seletividade de forma. Estas características fazem com que elas sejam materiais interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1984).

De forma geral, observa-se que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (JENNE 1998).

A quimiossorção envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, onde um determinado elemento ou substância (adsorvato) é fixado fortemente a superfície do adsorvente. Isso ocorre pelo fato dos grupos funcionais (principalmente OH⁻) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (JENNE 1998).

Adsorção é o fenômeno no qual, moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece

ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CAVALCANTE, 1998).

Neste trabalho foi realizado um estudo de remoção dos metais presentes na água produzida através da adsorção em Zeólita A comercial.

Metodologia

Instrumentação

Na determinação dos metais foi utilizado um ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra foi utilizado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável. Os parâmetros instrumentais foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas. Foram estes: Potência da fonte de RF, 1150 W; vazão do gás nebulizador, 0,75 L/min; vazão do gás auxiliar, 0,5 L/min; tempo de estabilização, 15s; comprimentos de onda utilizados: Co (228,616 nm), Cd (214,438 nm), Cr(283,563 nm), Mo (202,030 nm), Pb (220,353 nm) e Zn (213,856 nm). Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das massas de Zeólita A. foi utilizada uma mesa agitadora orbital (SOLAB) moledo SL – 180/D.

Reagentes, padrões e materiais de referência

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Para o preparo da curva de calibração, soluções de referência (SpecSol, São Paulo) mono-elementares de 1000 mg L⁻¹ de Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn 5 % (v/v) de HNO₃, foram utilizados; foi utilizada como a Zeólita A comercial como material adsorvente.

Procedimento Experimental

O tratamento da água produzida de petróleo foi realizado empregando 50 mL da solução em contato com uma massa de 0,25g da zeólita A comercial. As amostras foram colocadas em erlenmeyers de 150 mL e submetidas a uma agitação em mesa agitadora orbital numa rotação de 200 rpm, em períodos que variaram desde zero até 24horas. Ao termino de tempo as amostras foram filtradas recuperando a zeólita A e os líquidos foram analisados por ICP-OES.

As amostras foram preparadas em duplicatas, o branco foi considerado o tempo zero, ou seja, o qual não houve contato com a peneira molecular.

Resultados e Discussão

Foi realizado um estudo através de um planejamento onde foi comparada a capacidade de adsorção da zeólita A comercial em função do tempo de contato com a água produzida enriquecida. No intervalo de 0 a 1hora, o tempo foi variado de 15 em 15minutos. Depois da primeira hora, o intervalo de tempo foi de hora em hora até completar as 24horas.

O gráfico abaixo expressa as concentração dos analitos presentes na água produzida em contato com a zeólita A comercial ao decorrer do tempo em horas. As concentrações no tempo zero são de 509,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Co; 503,95 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd; 592,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr; 516,70 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Mo; 554,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e 675,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn.

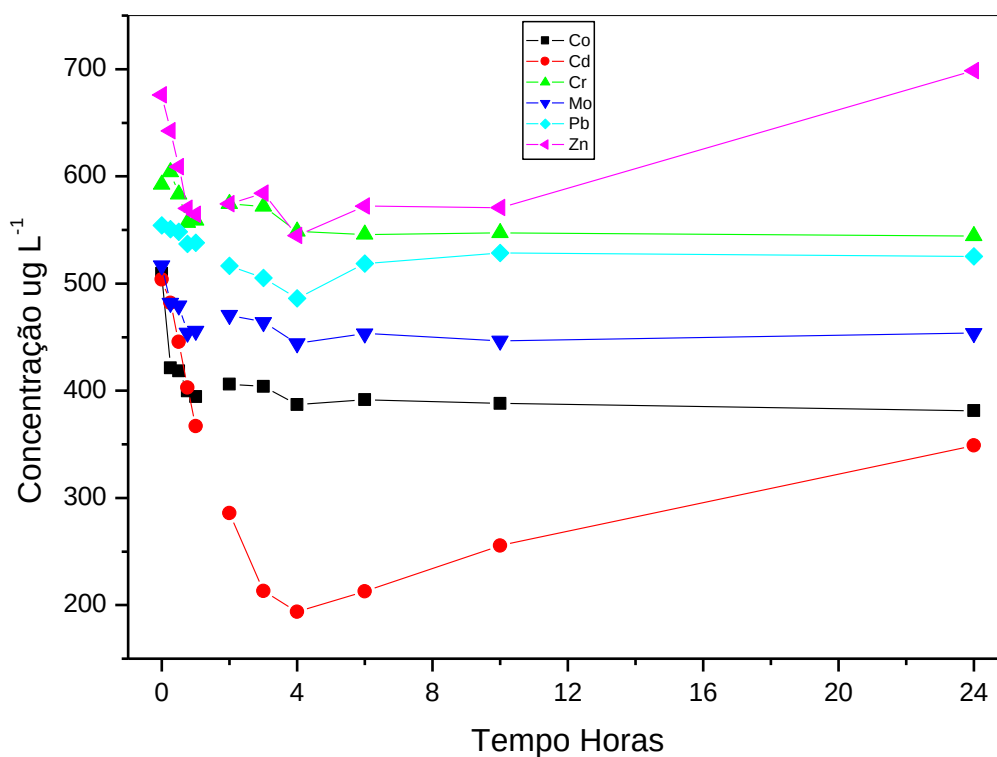


Gráfico 01 – Concentração de Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) em função do Tempo (horas).

Observa-se que há uma diminuição no valor da concentração de todos os analitos até um tempo de 4 horas, os valores obtidos foram 387,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Co; 193,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd; 548,65 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cr; 444,35 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Mo; 486,25 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e 544,55 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn. Implicando numa boa adsorção dos metais pela zeólita A comercial, após esse tempo, as concentrações permanecem constantes indicando uma possível saturação.

Tabela 01. Figuras de mérito obtida para a determinação de Co, Cd, Cr, Mo, Pb, e Zn em amostras de Água Produzida por ICP-OES após tratamento por adsorção em Zeólita A Comercial; LD = limite de detecção; R = correlação linear coeficiente.

Parâmetros	Co	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn
Faixa Linear/ $\mu\text{g L}^{-1}$	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0
LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$	0,0016	0,0004	0,0067	0,0007	0,0083	0,0009
R	0,99937	0,99981	0,99958	0,99970	0,99954	0,99942
Inclinação	1,73298	3,04824	0,54340	0,82888	0,20199	1,65248

Tabela 02. Valores máximos permitidos pela resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Metais	Co	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn
VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	*np	200	1000	*np	500	5000

* Não possui Valor Máximo Permitido.

Conclusões

O estudo do tratamento de amostras complexas de água produzida através adsorção de metais utilizando o mineral a zeólita A comercial como adsorvente foi satisfatória, conforme os valores obtidos no gráfico 01, sendo em 4 horas o período suficiente para uma melhor adsorção dos metais e quando comparados aos valores máximos permitidos mostrados na tabela 02 que são estabelecidos pela resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. A zeólita A comercial provou ser um material adsorvente capaz, permitindo rápida e fácil extração dos elementos presentes na matriz complexa água produzida.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Núcleo de Processamento Primário de Reúso de Água Produzida e Resíduos – NUPRAR e ao Laboratório de Peneiras Moleculares - Labpemol pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

Referências Bibliográficas

- BRECK, D.W. *Zeolite Molecular Sieves*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- JENNE, E.A. 1998. Adsorption models. In: JENNE, E.A. (ed.). *Adsorption of metals by geomedia: variables, mechanism and model applications*. San Diego, Academic Press, 11-36.
- CAVALCANTE JR, C. L.; *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 188p. 1998.
- Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 24.Abr. 13.
- Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 24.Abr. 13.