

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Remoção de fenóis da água produzida utilizando vermiculita

AUTORES:

Renata M. Braga¹, Rodrigo C. Santiago², Danilo R. Brasil³, Ary L. C. Assunção, Joana M. F. Barros⁴, Dulce M. A. Melo⁵, Marcus A. F. Melo⁶, Julio C. O. Freitas⁵

INSTITUIÇÃO:

¹EAJ, Unidade de Ciências Agrária, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ²Dep. Ciências Ambientais e Tecnologias, Universidade do Semiárido, ³PPGCEM, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ⁴Centro de Educação e Saúde, Universidade Federal de Campina Grande, ⁵Instituto de Química, CCET, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, ⁶Departamento de Eng. Química, CT, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

Remoção de fenóis da água produzida utilizando vermiculita

Abstract

Listed as one of the main environmental problems of the oil industry, the toxicity of produced water is the target of a series of research involving new techniques to achieve their treatment. Among them, there is the use of clay, found in abundance in nature and therefore low cost, to remove organic and inorganic contaminants present in these effluents. The vermiculite is a silicate mineral consisting mainly of iron, aluminum and magnesium. Belonging to the family of phyllosilicates, which has micaceous-lamellar crystalline structure. It has many industrial applications, from thermal and acoustic insulation even as remediation of environmental impacts, being applied to the oil spill remediation. This study aimed at studying and characterizing the behavior of vermiculite, environmental remediation agent for treating waters, such as phenolic adsorbent of the water produced in the oil industry. The phenols are present in low concentrations in oil and refined petroleum products, organic compounds are highly toxic, causing potential health effects. The phenol adsorption capacity of the vermiculite was analyzed by adsorption isotherm, which 50 g of vermiculite in contact with solutions of different concentrations of phenol (10-90 ppm) were placed in a shaking incubator for 20 h. Then the liquid phase was analyzed by gas chromatographic (GC / FID) and the phenol mass adsorbed was calculated. The adsorbent efficiency was tested in actual waste water effluent. The vermiculite showed little ability to adsorb phenol concentrations in equilibrium and may be used as adsorbent for its low concentrations. In experiment column using real waste water effluent the material supported all process parameters, being effective in the adsorption of low concentrations of phenols. In general it can be concluded that the vermiculite when used in remediation of environmental impacts such as oil spill, as well as being effective in reducing the color and TOG also has the capacity to remove some organic compounds, including phenols since these compounds are low concentration of the oil constituents.

Introdução

Com o desenvolvimento da indústria petrolífera os argilominerais naturais como a montmorilonita, illita, vermiculita, bentonita, diatomita estão sendo requisitados em vários segmentos, sendo utilizados como aditivos em processos de perfuração e até como materiais adsorventes com a finalidade de minimizar os efeitos de derrames acidentais de óleo em águas marinhas ou doces, além de remover metais e contaminantes orgânicos em matrizes aquosas.

O mineral vermiculita é um silicato composto principalmente de ferro, alumínio e magnésio. Pertencente à família dos filossilicatos, que possui estrutura cristalina micácea-lamelar com cátions trocáveis, sendo Mg^{2+} o cátion trocável predominante, em posições interlamelares. As vermiculitas sofrem o fenômeno de esfoliação quando aquecidas entre temperatura de 800 à 1000 °C, em que ocorre o aumento abrupto de seu volume devido à vaporização das moléculas de águas presentes entre suas lamelas. Este fenômeno confere a vermiculita baixa densidade (entre 0,15 e 0,25 g/cm³), área de específica entre 6,0 a 8,0 m²/g (granulação superfina) e capacidade de troca catiônica elevada (100 a 130 meq/100 g). Além das propriedades descritas acima, a vermiculita expandida apresenta inúmeras aplicações industriais desde isolantes térmicos e acústicos até como condicionadores de solos na agricultura (Santos, 1989). É um mineral abundantemente encontrado no Brasil, com reservas no Piauí, Goiás, Paraíba e na Bahia.

Pesquisas realizadas no Brasil e no mundo apontam a vermiculita hidrofobizada como um bom agente de remoção de óleo, podendo ser eficientemente utilizada para remediações de impactos ambientais. Em águas altamente contaminadas por petróleo, testes de laboratório indicam que um metro cúbico de vermiculita hidrofobizada, o equivalente a 200 quilos, é capaz de absorver até 800 litros do combustível (Martins,UFOP). Nos últimos tempos pesquisadores mostram interesse de avaliar o potencial da vermiculita como adsorvente de compostos orgânicos tóxicos.

Os fenóis são compostos orgânicos de alta toxicidade, causam efeitos potenciais à saúde, sendo corrosivo e irritante para as membranas mucosas, podendo provocar, dependendo do tempo de contato e da concentração das soluções, severas lesões que podem ser fatais (Braga, 2008). Os Fenóis estão presentes em baixas concentrações no óleo e produtos refinados do petróleo, como o óleo diesel (Neff, 2002).

Este trabalho tem objetivo de caracterizar e estudar o comportamento da vermiculita como um agente de remediação ambiental para tratamento de águas produzidas, avaliar seu comportamento na como adsorvente de fenol, um dos compostos que mais influenciam na toxicidade da água produzida na indústria do petróleo.

Metodologia

Caracterização do adsorvente

A composição química do argilomineral em estudo foi analisada através de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva em um equipamento da Shimadzu modelo EDX-820. Os espectros de fluorescência de raios X foram obtidos utilizando-se cerca de 300 mg de adsorvente em pó, depositado em uma porta-amostra formado por um filme plástico de polietileno. A análise de difração de raios X (DRX) foi realizada no equipamento XRD-7000 da Shimadzu, utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 10 a 80 graus. A análise termogravimétrica (TG/DTG) foram realizadas em um sistema de análise térmica, modelo TG/DTA 60H, da SHIMADZU a uma $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, da temperatura ambiente à $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando-se atmosfera dinâmica de nitrogênio na vazão de 50 mL min^{-1} . Na análise foi utilizado cadinho de alumina de $70\text{ }\mu\text{L}$ e uma massa de amostra de aproximadamente 15 mg. A caracterização morfológica da vermiculita foi feita por microscopia eletrônica de varredura, utilizando o microscópio XL30 ESEM da Philips. O procedimento de preparação do material para a análise consistiu na deposição de uma porção do sólido sobre uma fita adesiva de carbono fixada no porta-amostra. Em seguida, foi depositada uma fina camada de ouro para a condução da amostra. A área específica do material foi determinada por meio de adsorção de N_2 a 77K usando o método BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000. Cada análise continha cerca de 0,5 g de amostra, previamente calcinada e pré-tratada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N_2 para a amostra foi obtida na faixa de P/P_0 entre 0,1 e 0,9, permitindo-se obter informações importantes sobre os materiais, tais como: área superficial, diâmetro médio de poros e volume de poros.

Ensaio de adsorção em solução sintética

O ensaio de isoterma de adsorção, baseado no método de banho finito, foi realizado com o objetivo de se conhecer a capacidade da vermiculita em adsorver fenol. Este ensaio consistiu em colocar massas conhecidas, de aproximadamente 50 g, do adsorvente, em contato com volumes constantes de 250 mL de soluções de concentrações diferentes de fenol – 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80

e 90 ppm - na incubadora de bancada com agitação controlada (TECNAL, modelo TE-420). Após atingir o equilíbrio, em um tempo de aproximadamente 20 horas, a fração líquida da mistura é extraída por SPME e analisada por CG/FID e a massa de fenol que migrou para a fase sólida, ou seja, que foi adsorvida é calculada.

Para os ensaios de dinâmica de adsorção foi utilizada uma coluna de leito fixo de dimensões aproximadas de 1 cm por 10 cm de altura, a massa de vermiculita utilizada foi de 10 g, fluxo ascendente de 10 mgL⁻¹ de fenol, vazão de 5 e 10 mL min⁻¹, sendo coletada as amostras a cada 20 minutos.

Adsorção de fenol da água produzida

A eficiência do adsorvente em estudo foi testada em um efluente real de água produzida, onde os mais variados mecanismos ocorrem em conjunto, muitos desses operam de maneira sinérgica, outros competem entre si e, nesse cenário, a capacidade e velocidade de adsorção não são iguais a um experimento realizado em laboratório, cujos parâmetros operacionais são constantes e bem controlados.

Para realização do experimento e coleta das amostras tratadas foi instalada uma planta experimental na Unidade de Tratamento e Processamento de Fluidos (UTPF), localizada no estado do Rio Grande do Norte.

Foi analisada a concentração de fenóis das amostras de água produzida tratadas com vermiculita no Laboratório de Tecnologia Ambiental na UFRN, sendo as amostras previamente acidificadas e conservadas sob refrigeração.

Resultados e Discussão

No resultado da composição química da vermiculita, apresentado na Tabela 1, observa-se elevado teor de silício (38,74 %), uma vez que o quartzo é o principal mineral constituinte deste material, confirmado através do resultado de DRX da Fig. 1. O Al e Fe também estão presentes em concentrações significativas. O elevado teor de Mg na vermiculita é justificado por este tipo de vermiculita ser conhecida como argila magnesiânica. A composição química das vermiculitas pode ser confundida com as das montmorilonitas; porém as diferenças significativas estão na maior granulometria e na maior carga por celda unitária das vermiculitas.

Tabela 1. Composição química da Vermiculita

Composição Química	Si	Al	Fe	Mg	K	S	Ti	outros
Vermiculita	38,74	13,3	15,91	21,2	5,73	2,67	1,65	0,5

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X com a finalidade de identificar as fases bem como impurezas presentes. A Figura 1 mostra a presença do pico principal do argilomineral vermiculita (V), o que confirma a pureza do material, e a presença de picos secundários da hidrobiotita (Hb), que podem ser explicados pelos elementos da composição química das vermiculitas estarem associados a uma alteração da biotita, por ação hidrotermal associada a micas.

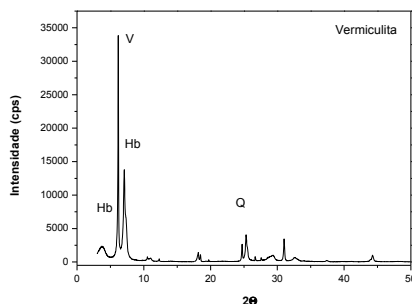


Figura 1. Difração de raios X da vermiculita.

Os resultados das análises térmicas indicam um comportamento endotérmico (absorção de calor), causado pela remoção de moléculas de água de hidratação (na faixa de temperatura de 29-100 °C) e causado ainda pela desidroxilação da vermiculita, na faixa de temperatura de 400 a 750 °C. Na vermiculita expandida o comportamento térmico revela uma estabilidade do material, demonstrando que o mesmo tem uma estabilidade hidrotérmica favorável para o uso como adsorvente. A vermiculita apresenta morfologia lamelar (Fig. 2), sendo nessa estrutura lamelar onde se localizam os cátions hidratados e moléculas de água ligadas ou não a sua estrutura. As moléculas de água que se encontram ligadas tendem a um equilíbrio com o ambiente, podendo ser incorporadas ao mineral sem destruir ou alterar sua estrutura e, conseqüentemente sem modificar a morfologia de suas lamelas.

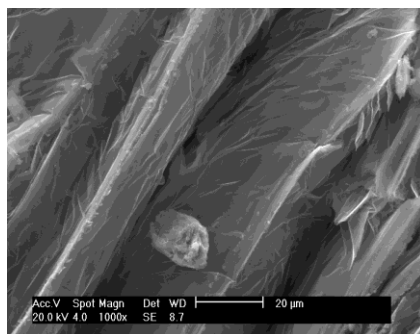


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da vermiculita.

A área específica do argilomineral em estudo foi de $5,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A grandeza da área superficial é importante, mas não é um requisito único para que o material possa ser considerado um bom adsorvente, uma vez que o adsorvente necessita de sítios que sejam compatíveis para a sua atuação frente ao adsorbato.

Ensaio de adsorção em laboratório

O comportamento da vermiculita, como adsorvente de fenol é mostrado na Fig. 3, com o resultado de isoterma de adsorção. A vermiculita tem capacidade de adsorver aproximadamente 0,75 mg de fenol, por grama de adsorvente, em uma concentração de equilíbrio de 19 mg/L de fenol.

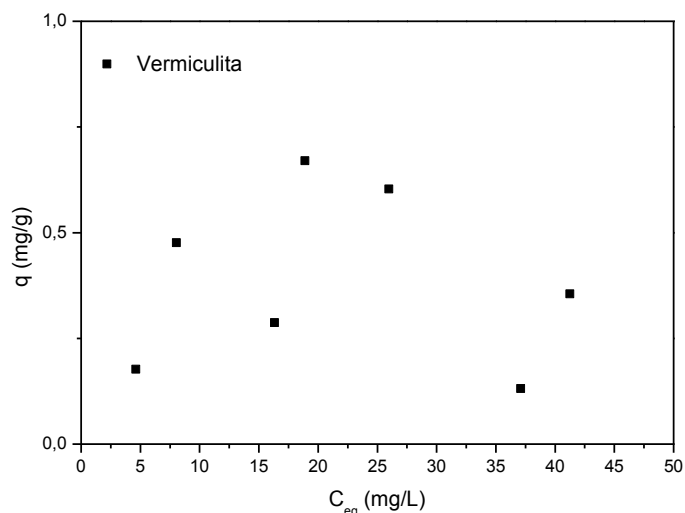


Figura 3. Curva de isotermas de adsorção da vermiculita.

As Figuras 4 (a) e (b) mostram os experimentos de dinâmica de adsorção utilizando vermiculita expandida em coluna de leito fixo. Nota-se que para a completa saturação do leito, na menor vazão utilizada (5 mL/min), foram necessários duas horas de ensaio, ou seja, com 600 mL de solução. Para a ruptura da coluna são necessários 40 minutos, ou seja, esse é o tempo necessário para que a zona de adsorção chegue ao topo da coluna. Após 1 hora 20 minutos finais, a zona sai da coluna e no fim, a coluna está completamente saturada. Em uma operação real, o adsorvente deve ser regenerado ou substituído periodicamente em um tempo igual ao de ruptura. Assim, essa coluna consegue tratar eficientemente 200 mL de solução, ou seja, sabendo que a concentração de fenol no fluxo é de 10 mg L^{-1} , é possível remover 2 mg de fenol para cada 10 g de vermiculita.

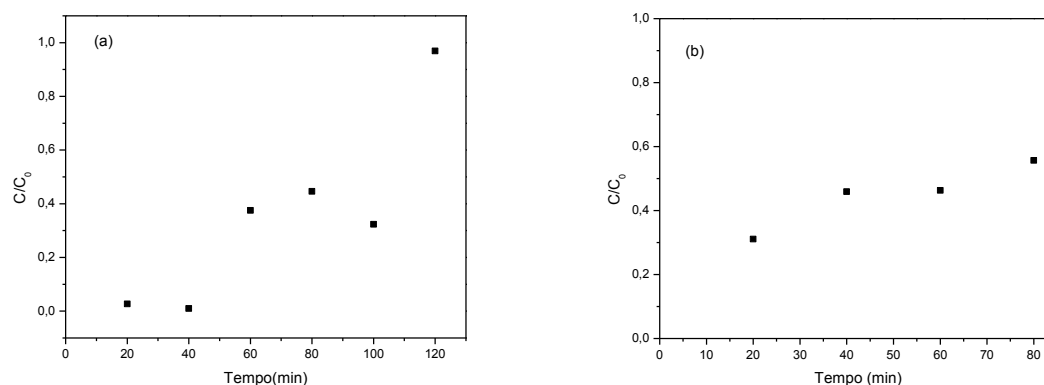


Figura 4. Curva de ruptura da adsorção de fenol em vermiculita (a) vazão de 5 mL/min e (b) vazão de 10 mL/min.

Nota-se que o comportamento das duas curvas é semelhante e a única diferença marcante é a ruptura imediata quando submetida na vazão de 10 mL/min (Figura 4 b). O aumento da vazão faz com que os efeitos de difusão externa e intraparticular tornem-se maiores e essas passam a dominar sobre a

influência do tempo necessário para a adsorção ser efetuada. Dessa forma as partículas de fenol passam pelo adsorvente e muitas delas não são capturadas porque não existe contato entre o adsorvente e o adsorbato por tempo suficiente.

Aplicação do adsorvente em uma estação de tratamento de efluentes

O efluente da UTPF possui concentração de contaminante muito variável por receber águas de diversos campos produtores em tempos diferentes. Os fenóis são compostos de difícil análise, pois são voláteis e fotossensíveis. A proposta da implementação das colunas de leito-fixo após a célula de flotação com utilização de material alternativo de baixo custo foi lançada com objetivo de comprovar a eficiência do adsorvente na remoção dessa classe de compostos orgânicos solúveis.

A Fig. 5 exibe uma comparação de todas as coletas efetuadas a cada 2h no período de 11 e 13 de fevereiro do ano de 2009, mostrando a variabilidade de concentração de fenóis no afluente e efluente das colunas de adsorção contendo vermiculita para remoção de fenóis da água produzida. A Fig. 6 mostra a média de eficiência de remoção dos compostos fenólicos da água produzida por este adsorvente.

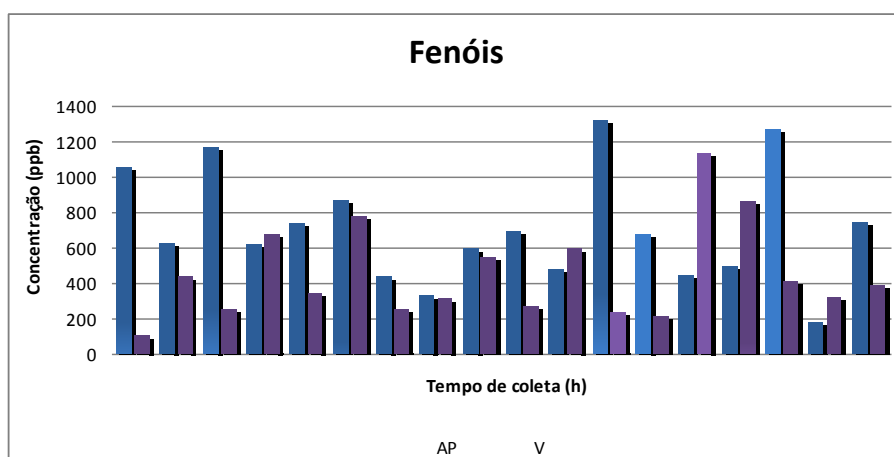


Figura 5 - Dados comparativos de fenóis entre água produzida e água tratada pela vermiculita

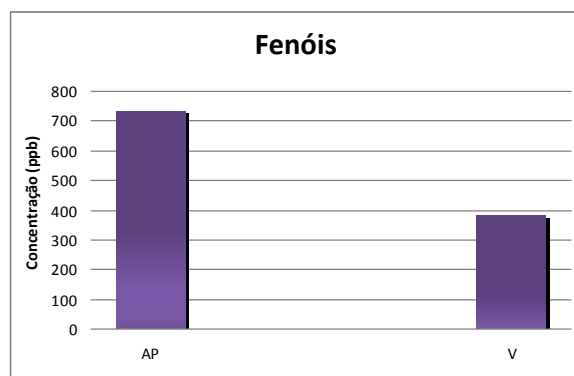


Figura 6 - Cálculo médio da eficiência de remoção de fenóis pela vermiculita.

Conclusões

A vermiculita, em sua forma natural, apresentou capacidade de adsorver pequenas concentrações de fenol em equilíbrio, podendo ser utilizada como adsorvente deste composto quando este estiver presente em baixas concentrações. Para os ensaios de dinâmica de coluna podemos perceber a influência da vazão da solução de fenol sobre eficiência do adsorvente. A remoção de fenol pela vermiculita expandida foi eficiente na vazão de 5 ml/min de solução sintética deste composto. Nesta condição é possível remover 2 mg de fenol para cada 10 g de vermiculita. Com o experimento de um efluente real de água produzida podemos concluir que é possível a utilização da vermiculita, em coluna de leito fixo, para adsorção de compostos orgânicos (fenóis). O material suporta todos os parâmetros do processo, sendo eficiente na adsorção de baixas concentrações de fenóis. De maneira geral pode-se concluir que a vermiculita, quando utilizada nas remediações de impactos ambientais, como derramamento de óleo, é eficiente na redução da cor, turbidez e TOG, e também pode ser eficaz na remoção de alguns compostos orgânicos, dentre eles os fenóis, uma vez que esses compostos são constituintes de baixa concentração do petróleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFRN, PETROBRAS, CNPq, Capes e pelo auxílio financeiro.

Referências Bibliográficas

BRAGA, R. M. Uso de argilomonerais e diatomita como adsorvetes de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de petróleo) Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

J. R. Souza, M. A. Melo, M. J. Dantas, D. M. Araújo Melo, “Clarificação de Efluentes da Indústria Têxtil utilizando Vermiculita Ativada como Adsorvente: Estudo Cinético e Termodinâmico”, Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção **1** (2000) 365.

MARTINS, J.; QUEIROZ, L.; VIEIRA FILHO, S. A. ; TERRA, K. M. . Novos Aspectos na Produção e Utilização da Vermiculita Expandida e Hidrofobizada. Revista da Escola de Minas de Ouro Preto, 1998.

NEFF, J. M. Effect of contaminants from oil well produced water. *Bioaccumulation of marine organism*. London: Elsevier, 452p. 2002.

SANTOS, C. P. F.; MELO, D. M.A.; MELO, M. A. F.; SOBRINHO, E. V. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. *Cerâmica*, v. 48, 2002.

SANTOS, P. S., Ciência e Tecnologia de Argilas, Ed. Edgar Blücher, 2a Ed., S. Paulo, Brasil (1989).