

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



TÍTULO DO TRABALHO:

UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

AUTORES:

Dafne Ravena Pascoal de Moraes¹, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado², André Luís Novais Mota²; Rodrigo César Santiago²; Osvaldo Chiavone Filho³

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-56 ANP, dafnepascoal@yahoo.com.br, ¹Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, , ² Professor (a), Departamento de Ciências Ambientais e Tecnológicas, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, ³Professor, Departamento de Engenharia Química, 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

UTILIZAÇÃO DE TURFA E VERMICULITA HIDROFOBIZADAS COMO ADSORVENTES DE HIDROCARBONETOS EM ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA

Abstract

The amount of water produced in mature oil fields generated throughout the productive life of a field, is the largest waste stream in crude oil production, and may reach values above 90% of the water volume in relation to volume oil. This water is brought to the surface with the oil and has high amounts of toxic contaminants, requiring undergo specific treatment in order to meet environmental requirements, to then be forwarded to its final destination. This leads to large volume generated careful management to reduce the negative impact of discharges this water into the environment. Among various methods that have been the subject of studies designed to treat the contaminated water, the oil adsorption (hydrocarbons) by means of an adsorbent material, has shown good results. This study aims to analyze the use of hydrophobized vermiculite and peat as adsorbents for the removal of hydrocarbons in produced water. The technical materials were characterized by infrared Fourier transform, showing the diversity of their composition, demonstrating its capacity for adsorption of hydrocarbons and their derivatives, as well as for various compounds. For the study of the hydrophobized peat vermiculite and efficiency in the adsorption process, we used a fixed volume of synthetic produced water brought into contact with adsorbents finite bath under stirring and also adsorption column, samples were collected during the experimental tests to analyze its turbidity. The hydrophobized peat vermiculite and showed efficacy in the removal of hydrocarbons by adsorption, which makes higher the possibility of using these materials in targeted treatments produced water for disposal or reuse.

Keywords: produced water; adsorption; vermiculite; peat.

1.Introdução

A exploração e produção de petróleo no mundo vêm crescendo gradativamente ao longo dos anos, com isso os avanços em pesquisas relacionadas à tecnologia que facilite cada vez mais esse processo e soluções para que reduzam custos, amenizem desperdícios e impactos ambientais causados pela indústria são cada vez mais o alvo de estudos. Um motivo que chama a atenção de pesquisadores há alguns anos é a grande quantidade de água produzida em campos maduros de petróleo, gerada ao longo da vida produtiva de um campo, representando a maior corrente de resíduo na produção de óleo cru, chegando o poço a produzir 90% de volume de água ao fim da sua vida produtiva(LIMA *et al.*, 2008).

A composição da água produzida é influenciada pelos fatores geológicos e de localização geográfica dos reservatórios variando consideravelmente suas características físicas, químicas e biológicas (STEWART & ARNOLD, 2011 *apud* MOTTA *et al.*, 2013). A composição do óleo também irá influenciar na qualidade da água já que óleo é um dos seus principais contaminantes. Os tratamentos dados à água produzida são feitos com objetivo de atender exigências estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, órgão ambiental responsável, de acordo com a Resolução 393/07 obedecendo aos padrões dispostos na resolução para que possa ter seu destino final definido.

Entre os diversos tratamentos aplicados a água produzida, cada um tem sua significância conforme a finalidade desejada, a adsorção tem sido um tratamento bastante usado nos últimos tempos principalmente devido à utilização de adsorventes naturais oriundos de subprodutos industriais e da

agricultura (CURBELO, 2002). Diversos estudos tem mostrado a eficiência da adsorção nos tratamentos de efluentes contaminados por óleos, metais pesados e outras substâncias tóxicas utilizando materiais alternativos e de baixo custo, como a turfa e vermiculita.

Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação do tratamento da água produzida em campos maduros de petróleo aplicando a técnica de adsorção de óleos e graxas, presente na água, utilizando turfa e vermiculita hidrofobizadas como adsorvente, visando verificar qual dos materiais é mais eficiente no processo de remoção de hidrocarbonetos da água. A partir dessa análise, propor um sistema capaz de recuperar a água produzida que seria descartada, buscando fins mais nobres para este efluente.

2. Metodologia

2.1 Preparação dos adsorventes

Os adsorventes foram separados e classificados granulometricamente através de peneiramento em peneiras do tipo Tyler. Para o processo de hidrofobização do material utilizou-se granulometrias de $-0,0469+0,0234$ e $-0,0787+0,0469$ mm, nesta etapa as amostras de vermiculita expandida e turfa foram submetidas a tratamento com cera de carnaúba (agente hidrofobizante), já que em estudos realizados por Curbelo (2002), este agente apresentou bons resultados no processo de hidrofobização, aumentando a capacidade adsorptiva do material. Para cada grama (g) da vermiculita expandida e da turfa, foram adicionados 20% em peso de cera de carnaúba para hidrofobiza-los. Em uma chapa aquecedora a temperatura média de 100°C, a cera de carnaúba foi colocada em uma recipiente de alumínio para derreter, o controle da temperatura foi realizado para evitar a evaporação da cera, que ocorre acima de 200°C. Ao aquecer e derreter a cera o material adsorvente foi adicionado e misturado por 1 minuto até homogeneizar. Posteriormente esperou o material esfriar até atingir a temperatura ambiente e acondicionou os mesmos em recipientes de plástico. Este processo foi repetido igualmente para vermiculita expandida e turfa

2.2 Caracterização do material por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia de um modo geral é todo método que utiliza radiação eletromagnética para análise de elementos simples, da estrutura química dos compostos inorgânicos ou grupos funcionais de uma substancia orgânica, a captação de dados físico-químicos são feitos através de transmissão, absorção ou reflexão de energia radiante que incide sobre a amostra. Ao ser excitada por uma fonte de energia, a substancia pode emitir ou absorver radiação em um determinado comprimento de onda, e a partir de uma amostra submetida à análise obtém-se dados sobre a sua estrutura, como natureza das ligações, comprimento das ligações, geometria das ligações, etc (SANTOS, 2010).

Nesse experimento foi usada a espectroscopia de absorção a partir da medição do comprimento de onda absorvido pela molécula, quando convertido em energia vibracional. As diferentes formas de vibração da molécula dão origem ao espectro vibracional do qual as bandas são características dos grupos funcionais da molécula (SANTIAGO, 2009).

2.3. Ensaios de adsorção

Para os testes de adsorção um fluido aquoso denominado de Fluido Sintético, composto por 200ml de água destilada e 40ml de óleo diesel foi produzido a fim de se verificar a eficiência da turfa e da vermiculita como adsorventes de hidrocarbonetos.

Os experimentos de adsorção de óleo na vermiculita e turfa hidrofobizadas foram realizados em banho finito em erlenmeyers de 250 mL na temperatura ambiente (30°C). Foram

pesados 5g de vermiculita e turfa (natural e hidrofobizada) nas granulometrias de 0,0469 a 0,0234mm e 0,0787 a 0,0469mm e colocado em contato com o fluido sintético no erlenmeyer, sob agitação durante 12 horas para permitir o contato de ambos. Ao fim da agitação o fluido contido no erlenmeyers foi filtrado (para remoção do adsorvente) e coletado para análise da turbidez final. O mesmo processo foi realizado três vezes com o fluido sintético (sem adsorvente) para observar a possibilidade de influência do tempo de agitação e do filtro na análise de turbidez.

2.4. Determinação do potencial de adsorção por turbidez

A turbidez é uma técnica baseada na propriedade física dos fluidos que compreende na redução da sua transparência a presença de partículas sólidas em suspensão que interrompem a passagem de luz através do fluido, sua unidade de medida é nefelométrica de turbidez (NTU - *Nephelometric Turbidity Unity*).

O ensaio de turbidez foi realizado nas amostras do fluido antes de ser colocado em contato com o adsorvente e após o contato em banho finito.

3.Resultados e Discussão

3.1. Caracterização do material utilizado como adsorvente por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho-(FTIR)

A figura 01 apresenta o espectro de infravermelho da cera de carnaúba. Observa-se no espectro uma banda larga centralizada em 3442 cm^{-1} que revela a presença da ligação O-H de ácidos carboxílicos. As absorções em 2920 , 2852 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação C-H. O pico 1729 cm^{-1} é referente ao estiramento da ligação C=O, um sinal em 1464 cm^{-1} de deformação angular simétrica no plano CH_2 e um sinal em 1172 cm^{-1} de estiramento da ligação C-O e outra banda em 717 cm^{-1} que indica absorção de C-H angular fora do plano. Os demais picos presentes apresentam baixa intensidade.

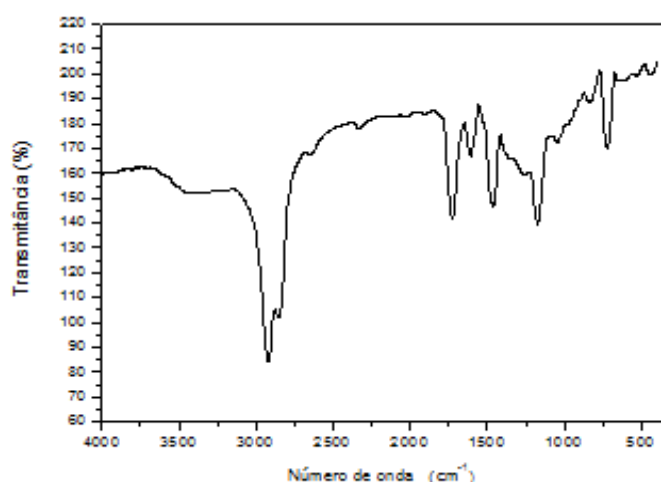


Figura 01. Espectro FTIR da amostra de Cera de Carnaúba.

O espectro de infravermelho da vermiculita expandida (Figura 02(a)) mostra uma banda de absorção larga e intensa na região de 3408 cm^{-1} referente a vibrações de deformação axiais de O-H livres dos grupos (SiO-H) da estrutura (SILVERSTEIN *et al.*, 2002). Outra banda de intensidade

média pode ser vista em 1652 cm^{-1} atribuída à deformação angular simétrica da ligação O-H. A existência de uma banda de intensidade forte na região de 1002 cm^{-1} corresponde à região de estiramento assimétrico de Si-O-Si e Si-OAl. A banda de intensidade média em 453 cm^{-1} relacionada à vibração de deformação Si-O (LUCAS, 2013).

A figura 02(b) corresponde ao espectro de infravermelho na amostra de vermiculita hidrofobizada com percentuais de cera de carnaúba em 20%. Pode-se observar o aparecimento da banda de absorção característica da cera de carnaúba em 2919 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-H. O pico em 1454 cm^{-1} corresponde ao dobramento da ligação C-H. A banda característica de grupamentos OH da cera não podem ser identificada já que nas mesmas regiões do espectro aparecem a mesma vibração de OH da vermiculita. Com isso fica evidenciada a incorporação da cera de carnaúba na superfície da vermiculita (LUCAS, 2013).

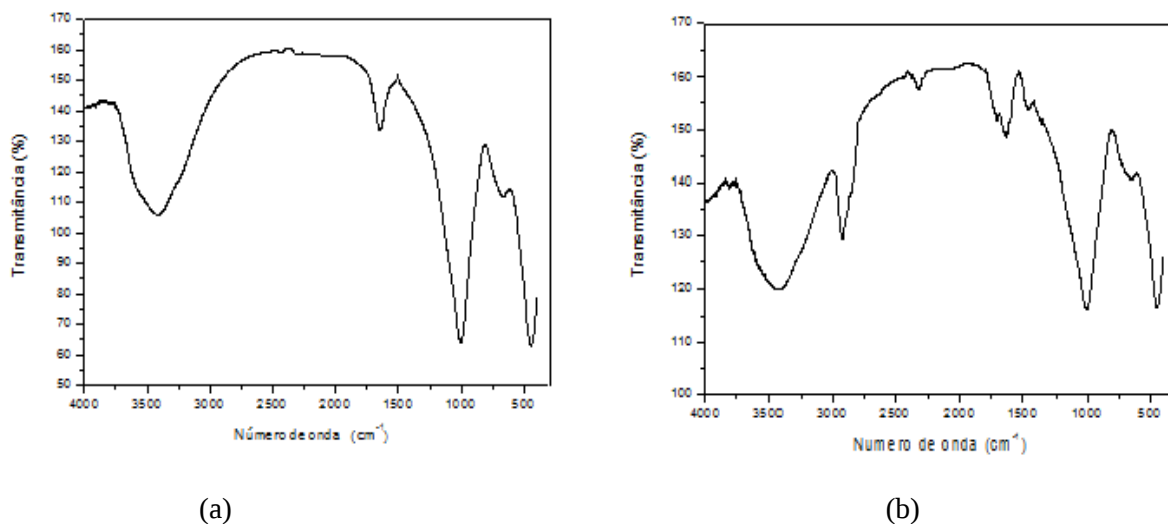


Figura 02. Espectro FTIR da amostra de Vermiculita Expandida (a) e da amostra de Vermiculita Hidrofobizada (b).

A figura 03(a) apresenta o espectro de infravermelho da turfa. Observa-se banda larga e intensa centrada na região de 3443 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H de água e argilas. A região da banda em 2928 cm^{-1} é atribuída ao estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático. A presença de anéis aromáticos pode ser verificada devido ao estiramento CH de alquenos e/ou aromáticos na região de 1591 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de alquenos e/ou aromáticos. Pode-se observar estiramento C-O de álcoois e/ou fenóis e SiO na região de 1017 cm^{-1} , indicando a presença de álcoois e impurezas de silicatos (FUKAMACHI, 2007).

A espectroscopia na região do infravermelho da turfa hidrofobizada com percentuais de cera de carnaúba em 20%(Figura 03 (b)) mostra uma banda larga de absorção na região de 3453 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H. A região de banda em 2913 cm^{-1} representa um estiramento antissimétrico e simétrico de C-H alifático. A absorção em 1706 cm^{-1} com pequeno pico é referente ao estiramento da ligação C=O causado pela presença da cera de carnaúba. Pode-se observar banda na região 1027 cm^{-1} caracterizando um estiramento em Si-O.

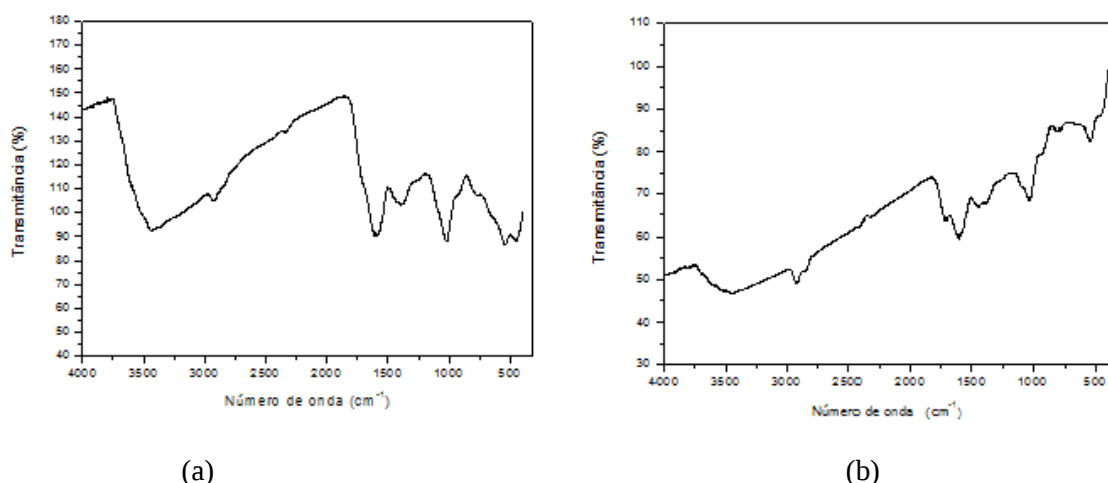


Figura 03. Espectro FTIR da amostra de Turfa Natural (a) e da amostra de Turfa Hidrofobizada (b)

3.2. Análise do Fluido Sintético pela técnica de turbidez

Na Figura 04 pode-se observar a remoção de turbidez do fluido sintético após ser colocado em contato com os materiais adsorventes em banho finito. Ao compararmos com a turbidez inicial de 1100(NTU) é notável que ambos os materiais apresentem excelentes resultados tanto em sua forma natural como hidrofobizada. Isso se deve aos grupos funcionais presentes nos materiais, que possuem afinidade com compostos orgânicos (presentes no óleo) e que se potencializam ao terem a cera de carnaúba impregnada aos seus compostos. Outro ponto importante é a influência da granulometria das partículas na remoção de turbidez, no caso da vermiculita expandida e hidrofobizada, melhores resultados foram obtidos nas amostras de maior granulometria, já na turfa natural e hidrofobizada os resultados de remoção da turbidez se mostraram melhor nas amostras de menor granulometria. Com relação ao processo de hidrofobização o potencial de remoção também varia de maneira diferente em ambos os materiais, para a vermiculita a remoção se mostrou melhor no material natural, para a turfa foi observado maior remoção de turbidez do fluido sintético, utilizando o material hidrofobizado com granulometria de 0,0469 a 0,0234mm. A turfa natural também se mostrou eficiente na remoção de turbidez do fluido sintético.

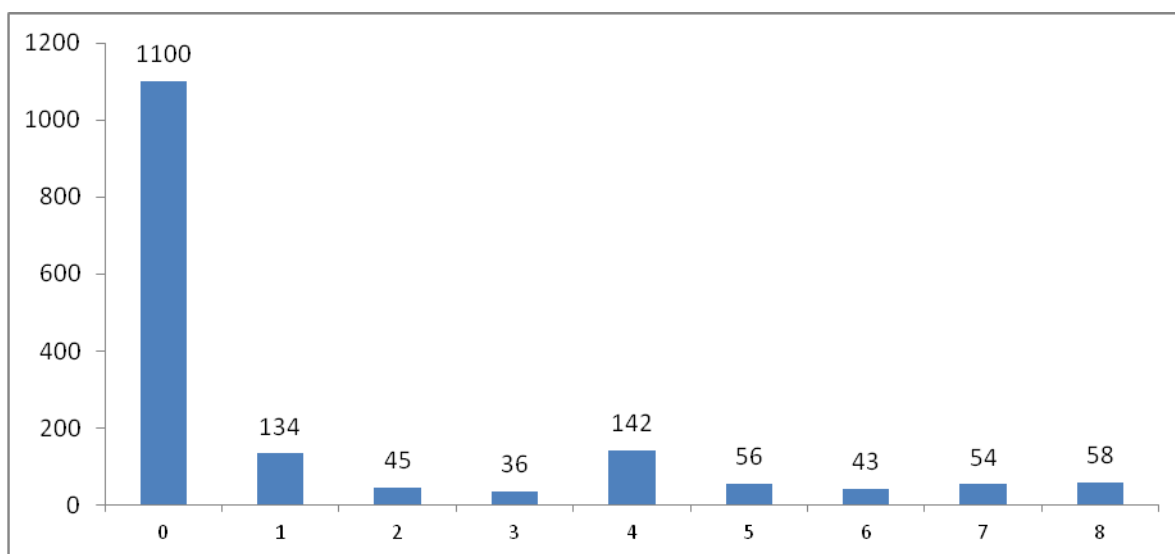


Figura 04. Análise da remoção de turbidez do fluido sintético em NTU. Fluido Sintético (0). Vermiculita hidrofobizada 0,0469 a 0,0234mm (1). Vermiculita hidrofobizada 0,0787 a 0,0469

mm(2). Turfa hidrofobizada 0,0469 a 0,0234mm(3). Turfa hidrofobizada 0,0787 a 0,0469 mm(4). Vermiculita expandida 0,0469 a 0,0234mm(5). Vermiculita expandida 0,0787 a 0,0469 mm (6). Turfa 0,0469 a 0,0234mm(7). Turfa 0,0787 a 0,0469 mm(8).

4. Conclusões

Os resultados da caracterização da turfa e vermiculita, por espectroscopia de absorção na região do Infravermelho confirmam a presença de grupos funcionais orgânicos nos adsorventes, esses grupos funcionais fazem da vermiculita e turfa (na forma natural e hidrofobizada) um adsorvente potencial para remoção de múltiplos contaminantes através de vários mecanismos como complexação, precipitação química, adsorção química e/ou adsorção física. Os resultados da análise de remoção de turbidez mostraram a eficiência da turfa e vermiculita expandida naturais ou hidrofobizadas, confirmando capacidade desses materiais para serem aplicados em métodos de tratamento de água produzida para remoção de óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem a ANP por colaborar e financiar este trabalho e ao Laboratório de Análise Térmica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte pelas análises de FTIR.

Referências Bibliográficas

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução Nº 393, de 08 de agosto de 2007.

CURBELO, F. D. da 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 - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002

FUKAMACHI, C. R. B. **Fertilizantes de liberação lenta de nitrogênio por nitratação de turfa e xisto e por intercalação de uréia em argilominerais do Grupo Caulim.** 2007. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós – Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná., Universidade Federal do Paraná., Curitiba, 2007.

LIMA, R. M. G. de; WILDHAGEN, G. R. da S.; CUNHA, J. W. S. D. da. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, vol. 31, n. 5, p.1237-1242, 2008.

LUCAS, G. H. **Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água.** 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. DA P. N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão.** *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.18, n.1, p.15-26, 2013.

SANTIAGO, R. C. **Rejeito de xisto como adsorvente para remoção de fenol em águas produzidas na indústria de petróleo.** 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SANTOS, A. S. **Aplicação da parafina e do óleo de linhaça como hidrofobizantes da vermiculita, para remoção de derivados de óleo diesel presentes em água produzida sintética.** 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

SILVERSTEIN, R. M., BANLER, G. C., MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** Guanabara Koogan, 6ª. Edição, Cap. 3, p. 85, Rio de Janeiro, 2002.