

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização de materiais alternativos no tratamento de efluentes oriundos de campos de petróleo

AUTORES:

Ulisses Roque de Albuquerque¹, Talles André Morais Albuquerque¹, Viviane de Oliveira Chaves¹,
Fabio Pereira Fagundes², Keila Regina Santana Fagundes¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal Rural do Semi-Árido, ²Universidade Potiguar

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO

Abstract

One of the main problems associated to produced water is the difficulty of degradation of all the present compounds to an adequate level that allows the possibility of reuse or disposal of this water in the standards previously established by the environmental agencies. This problem has encouraged researchers to direct efforts to find out alternatives capable of efficiently removing the main contaminants (oils and greases) present in the produced water at a lower cost compared to other technologies already used for the treatment of this waste disposal. Adsorption processes have a great potential for the removal of contaminants due to the ease of operation and simplicity in the design of the facilities, as well as low operating and maintenance costs compared to the commonly used water treatment methods used in the industry. In parallel, the utilization of new materials capable to remote the pollutants on produced water by adsorption process represents a key-challenge in clean technologies and environmental policy. Therefore, the aim of this work is to use alternative materials (calcium carbonate powder, drilling cuttings ash and pozzolan) to remove pollutants (Oils and greases) from effluents from oil fields. According to the results obtained it was evidenced that the materials used can be considered adsorbents capable of removing the oil, with a reduction of approximately 95% of pollutant concentration, confirming the real potential of these adsorbents during the produced water treatment.

Keywords: Produced water. Adsorption process. Calcium carbonate powder. Drilling cuttings ash. Pozzolan.

Introdução

O setor petrolífero encontra-se em constante inovação de seus processos tecnológicos, contudo ainda existem alguns problemas preocupantes. Um exemplo disso refere-se à água produzida, que pode ser entendida como toda e qualquer água que é produzida juntamente com o petróleo, essa água apresenta em sua composição contaminantes provenientes da exploração e produção de hidrocarbonetos por metais pesados, óleo e gás emulsionado, além de outros compostos. Os produtos orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo são bastantes prejudiciais ao homem e ao meio ambiente, pois causam sérios problemas de poluição à vida aquática em rios e lagos; por isso as empresas de petróleo já procuram reduzir ao máximo este impacto ao meio ambiente. (SANTOS *et al*, 2007)

Segundo Silva e colaboradores (2007) para cada barril de petróleo produzido são gerados 3 a 7 barris de água e, à medida que os campos ficam maduros e aumenta a produção de óleos pesados, maior a tendência de aumento destas quantidades de água produzida. O tratamento e descarte dessa água tem se tornado um dos maiores desafios da indústria do petróleo atual. A problemática consiste na dificuldade de degradação de todos os compostos presentes até um nível adequado que permita, portanto, a possibilidade de reutilização ou descarte dessa água nos padrões previamente estabelecido pelos órgãos ambientais. Segundo a resolução do CONAMA Nº 393 de 2007 o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Métodos diferentes podem ser utilizados para a remoção de contaminantes, dentre eles: separação por membranas, osmose reversa, filtração com filtros de areia, desnitrificação e processos de adsorção. No entanto, cada metodologia tem sua particularidade, limitando assim, o uso universal

de algumas das técnicas para a remoção dessas partículas. Esse fato tem incentivado pesquisadores a direcionar os esforços no sentido de encontrar alternativas capazes de remover de forma eficiente os principais contaminantes presentes na água produzida com um custo inferior comparado às demais tecnologias. Assim, a adsorção surge como um processo de grande interesse no mercado, a adsorção é um fenômeno superficial que consiste na adesão das moléculas de uma fase fluida sobre a superfície de um sólido (adsorvente), ou seja, verifica-se a transferência de massa de um ou mais componentes presentes na fase fluída para a superfície do sólido. Esse processo é frequentemente utilizado no sentido de remover ou diminuir a concentração de compostos orgânicos existentes na água, bem como na remoção de substâncias contaminantes na gasolina, na purificação de polifenóis, na recuperação de antibióticos na indústria farmacêutica, dentre muitas outras. Neste sentido, os processos adsorptivos apresentam grande potencial dada a facilidade de operação e a simplicidade no dimensionamento das instalações, além de apresentarem baixos custos de operação e de manutenção.

Podemos citar o carvão ativado como um dos principais adsorventes utilizados no mercado, mas devido a seu alto custo de produção faz-se necessário à procura de matérias alternativas para serem utilizados no processo de adsorção. Nesse contexto, esse trabalho tem por finalidade utilizar adsorventes alternativos (farinha calcária, pozolana e cinzas do cascalho de perfuração), com o intuito de remover um percentual de contaminantes (óleos e graxas) oriundos de efluentes de campos de petróleo.

Metodologia

Materiais

Materiais adsorventes

Os materiais adsorventes utilizados nesse trabalho (farinha de calcário, pozolana e cinza do cascalho de perfuração) foram gentilmente cedidos pela empresa Cimento NASSAU e utilizados sem nenhum tratamento prévio. Os demais reagentes foram utilizados grau analítico.

Composição química dos adsorventes

A composição química dos adsorventes foi obtida através de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820.

Caracterização do Petróleo

O petróleo utilizado possui 22° API, de acordo com a tabela (norma NBR de classificação para medir a densidade relativa dos fluidos é considerado um óleo médio, possui densidade absoluta de 920,97 kg/m³, medido com temperatura à 25° C no equipamento DMA 4200 M.

Construção da Curva de Calibração

Curvas de calibração foram construídas a fim de determinar as concentrações de contaminantes no meio após o processo de adsorção (utilizando uma solução sintética com 25µL de petróleo para 250 mL de hexano). Um espectrofotômetro na região do UV-visível, modelo UV-340G da marca GEHAKA, foi utilizado a fim de quantificar o percentual de contaminante adsorvido na matriz (comprimento de onda de 340 nm). Diferentes concentrações de petróleo foram utilizadas a fim de plotar um gráfico de absorbância versus concentração (%). O contaminante em análise (petróleo) foi solubilizado em hexano em diferentes concentrações: 4, 5, 6, 7, 8, 9 10 e 11% em v/v.

Testes de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados para se estimar a capacidade de adsorção do material. Balões contendo diferentes concentrações do material e 30 mL de solução sintética foram mantidos em agitação constante à temperatura ambiente durante 5 minutos.

Mapeamento do processo de adsorção por Superfície de resposta

Superfícies de respostas foram utilizadas para examinar o efeito da interação da concentração dos adsorventes e a concentração de contaminante (petróleo). O planejamento fatorial de 3^2 foi utilizado: três níveis com dois efeitos principais, conforme pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1 - Intervalo de análise dos parâmetros avaliados

Parâmetro	Valor Mínimo (-1)	Valor Intermediário (0)	Valor Máximo (+1)
Concentração de Contaminante (%)	50	75	100
Massa de Adsorvente (g)	0,25	1,0	1,5

Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (mínimo), 0 (médio) e 1 (máximo). Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica* versão 7.0 foi empregado para obtenção do gráfico de Pareto e a superfície de resposta.

Resultados e Discussão*Composição química dos adsorventes utilizados*

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos da análise por Fluorescência de raios X da farinha de calcário, cinza e pozolana. Neste método, a presença dos elementos se manifestam em um espectro através de suas radiações características, esta foi realizada pelo método semi-quantitativo.

Tabela 2 Análise química da farinha de calcário, cinzas e pozolana.

Componente	Concentração (%)		
	Farinha de calcário	Pozolana	Cinza do cascalho de perfuração
CaO	79,374	2,406	28,951
SiO ₂	7,477	34,551	22,035
Fe ₂ O ₃	6,605	32,708	23,998
Al ₂ O ₃	3,257	17,495	11,090
BaO	-	-	4,474
K ₂ O	1,749	2,439	2,585
SO ₃	0,707	1,609	2,661
SrO	0,382	0,494	1,165
TiO ₂	0,314	2,897	0,553
Rb ₂ O	0,068	0,395	0,116
MnO	0,065	0,094	0,184
Σ (Somatório)	99,97	99,99	99,90

De acordo com a Tabela 2, fica constatado que o CaO com percentuais de 79 e 28% representa o principal constituinte da farinha de calcário e das cinzas, respectivamente.

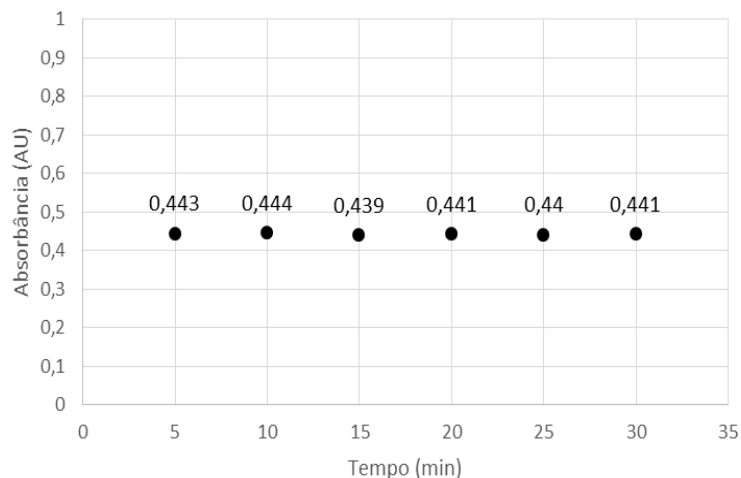
Ao passo que a pozolana apresenta a sílica (34%) e o trióxido de ferro III (32%) como seus principais constituintes. Souza e Bragança (2013) apresentaram a caracterização química do calcário, os autores observaram que este apresentou como maiores impurezas a sílica, além dos argilominerais, que estão presentes formando quartzo. Outras impurezas, entre elas ferro, alumínio e sais de metais alcalinos também fazem parte do calcário, porém em pequenas quantidades, corroborando com os resultados apresentados na Tabela 2.

De acordo com Alp *et al* (2009), para ser classificada como pozolana natural é requerido do material um mínimo de 70% de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. De acordo com a composição apresentada na Tabela 2, a pozolana apresentou um percentual de 84% e a cinza apresenta aproximadamente 56% o que confere um caráter ácido (norma NBR 12653) desses materiais.

Estabilidade das soluções à base de petróleo

Antes de iniciar os testes de adsorção, foi avaliada estabilidade do contaminante (petróleo) em hexano em função do tempo com o objetivo de avaliar a influência do ar atmosférico e da luz sobre os sistemas utilizados. A cada 5 minutos, durante 30 minutos, foi retirada uma amostra dessa mistura e logo feita a sua leitura utilizando um espectrofotômetro na região UV-Visível (Comprimento de onda 340 nm). A Figura 1 mostra a absorbância do sistema utilizado (25 μL de petróleo + 250mL de hexano) em função do tempo (minutos).

Figura 1 – Absorbância em função do tempo para o sistema óleo cru/hexano à temperatura ambiente (25 °C)

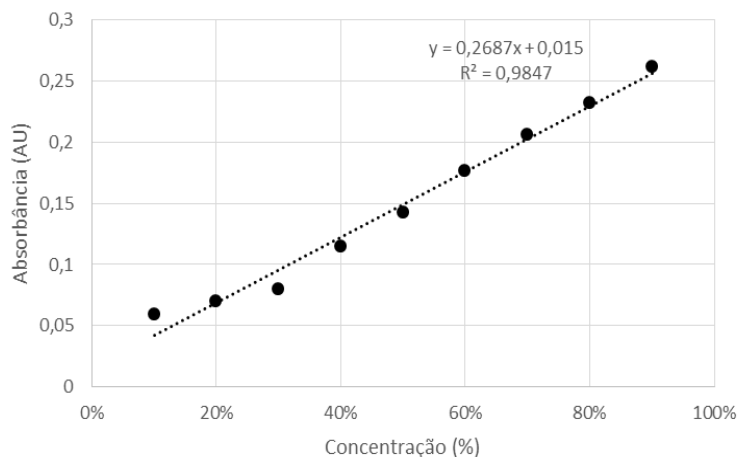


De acordo com os dados apresentados na Figura 1, claramente se observa que os valores de absorbância permanecem praticamente inalterados em função do tempo, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença dos adsorventes.

Construção da curva de calibração

Soluções com concentrações pré-estabelecidas de petróleo foram utilizadas para a preparação das curvas de calibração. A finalidade foi de avaliar em termos de unidade de concentração o percentual adsorvido de petróleo na superfície dos adsorventes. A Figura 2 mostra a absorbância do sistema petróleo/hexano em função da concentração de petróleo.

Figura 2 – Absorbância em função de diferentes concentrações de petróleo



De acordo com a equação da reta ($A=0,2687 \cdot C + 0,015$) apresentada na Figura 2, claramente se observa um comportamento linear, (coeficiente regressão próximo de 1) à medida que há o aumento da concentração do contaminante em hexano. Com base na equação da reta, foi determinado o percentual de adsorção (eficiência do adsorvente).

Influência da quantidade de Adsorvente (Ensaio de Adsorção)

As curvas de adsorção foram construídas a fim de quantificar um máximo de contaminante adsorvido na matriz. Diferentes quantidades de adsorvente foram utilizadas a fim de determinar a massa de adsorvente considerada um ótimo de suporte para remoção. A Tabela 3 mostra a concentração do sobrenadante em função da massa de adsorvente no meio.

Tabela 3 – Absorbância em função da quantidade de farinha de calcário (g) para o sistema petróleo/hexano

Concentração de Adsorvente (g)	Remoção (%)		
	Farinha de Calcário	Pozolana	Cinzas do cascalho de perfuração
0	0	0	0
0,25	90,84	47,01	78,51
0,5	91,22	53,85	71,29
1,0	92,67	78,80	89,78
1,5	93,83	84,29	92,29
2,0	94,41	87,28	91,04
2,5	94,70	87,86	85,35

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3, fica evidenciado que os adsorventes propostos nesse trabalho (farinha de calcário, pozolana e cinzas de cascalho de perfuração) apresentam alta eficiência para a remoção de petróleo, com uma redução de aproximadamente 95% e 88% da concentração de contaminantes com a massa de 2,5 g para a farinha de calcário e a pozolana respectivamente e 92% de remoção com massa de 1,5g de cinzas de cascalho de perfuração. A presença de grupos funcionais como o silicato nos adsorventes utilizados, foi o responsável pela interação por ligações de hidrogênio com alguns derivados do petróleo e assim foi responsável pela sua remoção, em paralelo, o óxido de cálcio pode ter contribuído para uma maior eficiência de

remoção em virtude, possivelmente, da natureza dos grupos funcionais presentes na sua superfície, promovendo ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas com os contaminantes presentes.

Mapeamento do Processo de Adsorção por Modelagem Fatorial

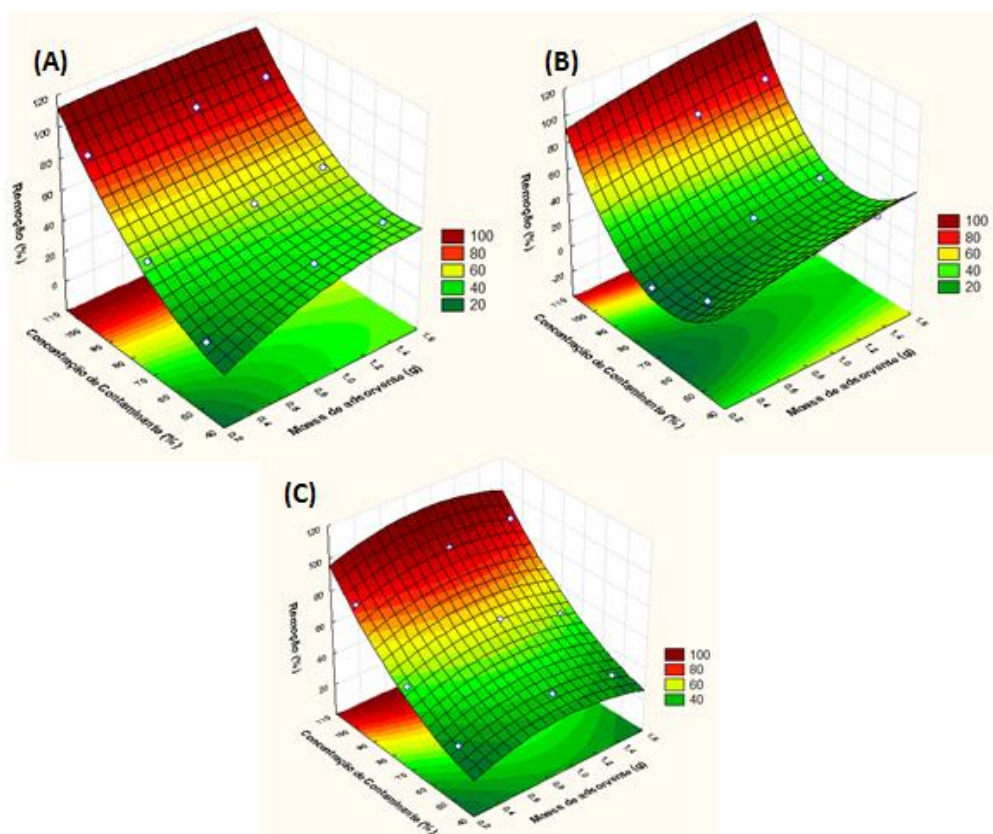
Através da modelagem fatorial foi possível avaliar o efeito das interações das variáveis (Concentração de contaminante e de adsorvente ideal) na eficiência do processo de remoção do contaminante do meio. A Tabela 4 mostra os resultados do planejamento fatorial adotado (3^2) para o processo de adsorção do petróleo nos adsorventes propostos.

Tabela 4 – Resultados do planejamento fatorial adotado

Quantidade de Adsorvente (g)	Concentração de Contaminante	Remoção (%)		
		Farinha de Calcário	Pozolana	Cinzas do Cascalho de perfuração
0,25	100%	89,55	46,34	77,40
1,0	100%	91,35	77,68	88,51
1,5	100%	92,49	83,09	90,98
0,25	75%	46,55	6,46	47,41
1,0	75%	53,01	24,13	63,36
1,5	75%	56,89	32,32	49,57
0,25	50%	21,67	27,27	32,87
1,0	50%	39,16	24,47	37,76
1,5	50%	44,75	30,77	30,77

Com o intuito de mapear o comportamento das variáveis no processo de remoção, os dados obtidos na Tabela 5 foram alimentados em um programa *STATISTICA 7.0*. A Figura 3 mostra a superfície de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração de adsorvente.

Figura 3 – Superfície de resposta: Percentual de remoção (A) Farinha de calcário (B) Pozolana e (C) Cinzas do cascalho de perfuração



De acordo com a Figura 3, os maiores percentuais de remoção de contaminante foram observados para as maiores concentrações de contaminante (100%) em todas as quantidades de adsorvente avaliadas, comprovando assim, o real potencial dos adsorventes utilizados frente a remoção de poluentes presentes na água produzida.

Conclusões

- A caracterização química da farinha de calcário apresentou óxido de CaO como um dos principais constituinte da farinha de calcário, com percentuais de 79 e 28% representa o principal constituinte da farinha de calcário e das cinzas, respectivamente. Ao passo que a pozolana apresenta a sílica (34%) e o trióxido de ferro III (32%) como seus principais constituintes.
- Ao avaliar-se a estabilidade do contaminante (petróleo) em hexano em função do tempo observou-se que os valores de absorbância permanecem praticamente inalterados em função do tempo, evidenciando assim, que o sistema sofrerá alterações apenas em virtude da presença dos adsorventes.
- Ficou evidenciado que os adsorventes propostos são adsorventes de alta eficiência para a remoção de petróleo, com uma redução de aproximadamente 95%, 88% e 92% para a farinha de calcário, pozolana e cinzas do cascalho de perfuração, respectivamente.
- Os maiores percentuais de remoção de contaminante foram observados para a maior concentração de contaminante em todos os sistemas estudados, comprovando assim, o seu real potencial dos adsorventes frente à remoção de poluentes presentes na água produzida.

Agradecimentos

Os autores agradecem a NASSAU pela doação dos produtos e a UFERSA pelo suporte na realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

AHMADUN, F.; PENDASHTAH, A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, p. 530–551, 2014.

BHATNAGAR A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical Engineering Journal*. V. 157, p. 277 – 296, 2010.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W.J. *Adsorption Technology and Design*. Editora: Elsevier Science & Technology Books. 1998.

GUERRA, K.; DAHM, K.; DUNDORF, S. *Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States* - U.S. Department of the Interior, Denver, 2011.

SANTOS, Elba Gomes dos; ALSINA, Odelsia Leonor Sanchez de; SILVA, Flávio Luiz Honorato. Desempenho de biomassas na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquosos. *Química nova*. São Paulo, v. 30, n. 2, mar./abr. 2007.

VEIL, J. U.S. Produced Water Volumes and Management Practices in 2012. *Ground Water Protection Council*, Abril, 2015.

WORCH, E. *Adsorption Technology in Water Treatment*. Dresden University of Technology, Germany, 2012.