

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 DOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DA TURBIDEZ E MASSA ESPECÍFICA NA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO USO DE DIATOMITA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE PREPARADO COM DIESEL

AUTORES:

Iaponan Soares domingos, Francisco Igor da Costa Freire, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado, Rodrigo Cesar Santiago, André Luís Novais Mota

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido - UFERSA

UTILIZAÇÃO DOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DA TURBIDEZ E MASSA ESPECÍFICA NA ANÁLISE DA EFICIÊNCIA DO USO DE DIATOMITA NO TRATAMENTO DE EFLUENTE PREPARADO COM DIESEL

Abstract

The large volume of water produced in mature fields represents a larger stream of waste generated by the oil industry. This effluent is subsequently introduced with oil and gas, possessing large amounts of toxic contaminants, which may reflect harmful effects on the environment and society if its disposal happens improperly. Water management is a major challenge for oil companies, the same development company to meet environmental requirements before being sent to their destination. Disposal, injection and reuse are as alternatives usually adopted for their destination and for the three cases and necessary to carry out the treatment of the same. Several techniques to treat this produced and developed water and an adsorption of oil by means of an adsorbent material has gained a lot of attention studies because it presents good results. This work aimed to analyze the use of diatomite in natural and hydrophobized form as adsorbents for the removal of hydrocarbons in a fluid produced with diesel oil. The materials were characterized by the techniques of thermogravimetry and absorption spectroscopy in the infrared region by Fourier transform. For the study of the material efficiency in the adsorption process, a fixed volume of synthetic fluid was placed in contact with the adsorbents in a finite bath under agitation. Samples were collected during the experimental tests to be analyzed by alternative methods of turbidity and specific mass. From the characterization carried out on the material it was possible to verify that the hydrophobization process occurred correctly. It was verified that diatomite in both natural and hydrophobized form showed an efficient removal of turbidity from the fluid produced, but the natural material showed a greater capacity for this removal, reaching 99%. Therefore, the diatomite shows itself as a promising material to be used in the treatment of water produced in oil fields. In relation to the specific mass method, which was evaluated in this work, despite the good results obtained in the removal of the oil from the fluid, ie it was verified that after contact with the materials in the natural and hydrophobized form, the specific mass of the synthetic fluid returned To be with value close to that of distilled water, it is convenient that the method be further studied to ensure a higher reliability in its application.

Introdução

A indústria de petróleo tem significativa importância no contexto energético, econômico e estratégico do mundo, entretanto, trata-se de um dos setores com maior potencial para degradação do meio ambiente. Dentre os principais aspectos ambientais relacionados à indústria do petróleo, está a geração de água produzida, efluente recuperado dos poços de produção juntamente ao petróleo e gás, constituído de diversos compostos químicos nocivos ao meio ambiente (GOMES, 2014).

De acordo com LIMA *et al.*, (2008), a quantidade de água produzida associada ao óleo sofre uma grande variação, podendo um campo novo produzir de 5 a 15% de volume de água e, ao longo do tempo esses números podem ser ainda maiores atingindo em torno de 75 a 90% de volume. A composição da água produzida é influenciada por fatores geológicos e de localização geográfica dos reservatórios variando consideravelmente suas características físicas, químicas e biológicas (STEWART & ARNOLD, 2011). A composição do óleo também irá influenciar na qualidade da água já que óleo é um dos seus principais contaminantes.

Segundo MOTTA *et al.*, (2013), as alternativas geralmente adotadas para o destino final da água produzida são o descarte, a injeção e o reúso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido.

Existem diversos tratamentos indicados a serem aplicados a água produzida junto ao petróleo, todos com objetivo de atender as exigências estabelecidas pelas resoluções dos órgãos ambientais, sendo uma das principais preocupações a remoção de óleo residual. 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). Na indústria existem diversos materiais sendo utilizados como adsorventes em tratamentos de efluentes. Os quatro principais são o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada.

A diatomita é uma matéria-prima mineral de origem sedimentar e biogênica, constituída a partir do acúmulo de carapaças de algas diatomáceas que foram se fossilizando, desde o período pré-cambriano, pelo depósito de sílica sobre a sua estrutura. Algumas das propriedades físicas da diatomita que agregam valor comercial ao produto podem ser exemplificadas, tais como baixa densidade aparente, alta porosidade e área superficial (BREESE, 1994).

Diversas são as pesquisas feitas nos últimos tempos sobre os materiais que possam atuar como agentes hidrofobizantes, ou seja, contribuir para que o adsorvente se torne um material com aversão a água e assim aumentar a capacidade de adsorção sobre os materiais presentes. O óleo de linhaça, a parafina e a cera de carnaúba vêm ganhando notoriedade no processo de hidrofobização.

Diante do exposto, torna-se importante realizar pesquisas utilizando métodos que removam poluentes da água produzida de forma viável do ponto de vista operacional e econômico. Portanto, este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação da eficiência da diatomita (natural e hidrofobizada com cera de carnaúba) como material adsorvente no tratamento de um efluente sintético produzido com óleo diesel através da adsorção, visando tratar e recuperar a água produzida em campos de petróleo que seria descartada, buscando fins mais nobres para este efluente.

Metodologia

Processo de hidrofobização

A diatomita foi submetida a um tratamento com cera de carnaúba. Para cada grama (g) de diatomita, foram adicionados 20% em peso de cera de carnaúba. A cera foi aquecida (temperatura média de 100°C) e, quando completamente derretida, o material adsorvente foi adicionado e misturado por 1 minuto até homogeneizar.

Caracterização físico-química dos adsorventes

Curvas termogravimétricas foram obtidas para verificar a estabilidade e a presença de espécies orgânicas nas amostras de diatomita (natural e hidrofobizada). As curvas foram registradas no intervalo da temperatura ambiente 25°C a 700°C, razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹ e em atmosfera de ar. O equipamento utilizado foi uma termobalança TA Instruments, modelo TGAQ500. Nas análises foram utilizados cadinhos de alumina de 70 µL e uma massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

Os espectros de absorção na região do infravermelho da diatomita (natural e hidrofobizada) foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da Bomem, modelo MB 102, usando brometo de potássio (KBr) como agente dispersante. As pastilhas foram preparadas pela mistura de aproximadamente 0,1g de KBr para 0,002g de amostra. Em seguida, a mistura foi homogeneizada em um almofariz, transferida para o empastilhador e submetida a uma pressão de 4,5 ton.cm⁻². Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm⁻¹.

Preparação dos Fluidos

Cinco fluidos aquosos com igual concentração (20%) de óleo diesel S500 foram produzidos. As misturas denominadas de Fluidos 1, 2, 3, 4 e 5, permaneceram sob agitação constante de 30, 50, 70, 90 e 110 minutos, respectivamente em um agitador magnético a temperatura ambiente com objetivo de promover o cisalhamento das moléculas de óleo e facilitar o processo de solubilização. O propósito de preparar os fluidos com tempo de agitação diferente foi para obter efluentes com faixas de turbidez variada, visando verificar se o adsorvente possui capacidade constante da remoção de turbidez. Após o termino da agitação as soluções foram colocadas em funil de separação por 40 minutos a fim de separar as duas fases (óleo em excesso e fase aquosa). A fase aquosa foi submetida aos ensaios de adsorção. Todos os fluidos foram preparados em triplicata.

Ensaio em banho finito

Os experimentos de adsorção em banho finito foram realizados em bequeres de 250 mL na temperatura ambiente (30°C). Foram pesados 5g de diatomita (natural e hidrofobizada) e colocadas em contato com o fluido produzido, sob agitação durante 12 horas para permitir o contato de ambos. Ao fim da agitação, o material ficou em repouso por 1 hora, a fim de aguardar a decantação da diatomita. Com o auxílio de uma pipeta o fluido sobrenadante foi coletado para análise da turbidez. Em seguida, o fluido foi filtrado e novamente analisado por turbidez e também pelo método de massa específica.

Determinação do potencial de adsorção dos materiais pelo método da turbidez

Os ensaios de turbidez foram realizados utilizando um turbidímetro AP 2000 W da PoliControl®. Foi analisada a turbidez de cada fluido antes e após o contato com o adsorvente. A turbidez foi medida logo após a coleta das amostras de modo a evitar modificações na temperatura e pH das mesmas, que podem alterar a cor e/ou provocar coagulação das partículas em suspensão.

Determinação do potencial de adsorção dos materiais pelo método da massa específica

O ensaio foi realizado nas amostras dos fluidos antes e após contato com os adsorventes. Após o contato os fluidos foram filtrados, com o objetivo de remover todas as partículas finas de diatomita. As análises de massa específica (g/cm³) foram realizadas a 20 °C, em um densímetro digital da marca *Rudolph Research Analytical*. Cerca de 2,0 mL de fluido foi introduzido no tubo do densímetro para ser analisado com o auxílio de uma seringa e o resultado foi obtido após 3 minutos.

Resultados e Discussão

Caracterização físico-química dos adsorventes

- Termogravimetria

As análises termogravimétricas mostraram que a diatomita natural apresentou perdas de massa em três etapas. A primeira etapa ocorreu no intervalo entre as temperaturas 25 e 100 °C com eliminação de 2,6% de massa, que foi atribuída à perda de água adsorvida por desidratação. Entre 100

e 350 °C, a perda foi de 2,4% e entre 350 e 697,5 °C foi de 0,7%, atribuídas a oxidação da matéria orgânica (Figura 1). O material hidrofobizado apresentou uma perda total de 12,3% (Figura 2), superior a do material natural, o que está de acordo com a quantidade de cera de carnaúba incorporada (BORBA, 2013). Um fato importante na comparação entre os resultados obtidos para diatomita natural e hidrofobizada é a perda da água de adsorção que diminuiu com a adição do hidrofobizante (1,5%), resultado que era esperado, uma vez que o material torna-se hidrofóbico com o aumento da quantidade de cera.

Figura 1. Curva termogravimétrica da diatomita natural

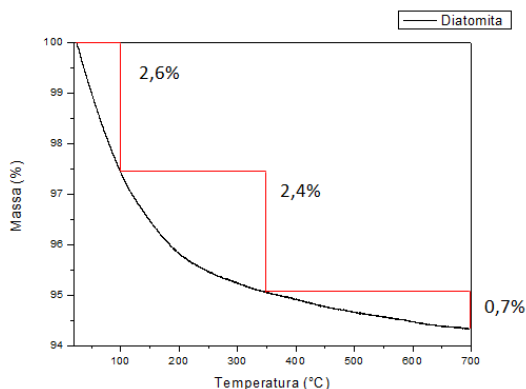
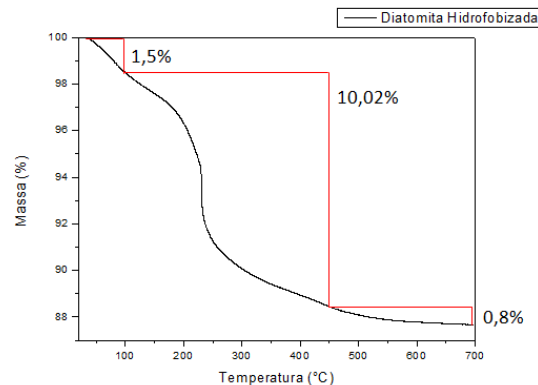


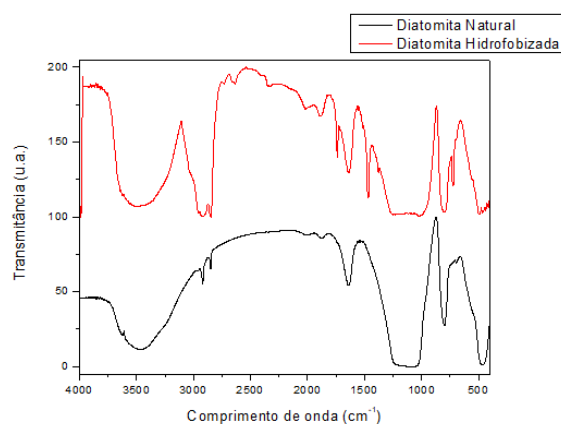
Figura 2. Curva termogravimétrica da diatomita hidrofobizada



-Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho – FTIR

O espectro FTIR da diatomita natural (Figura 3) mostra picos de estiramento assimétrico Si-O em $\sim 1125\text{ cm}^{-1}$, indicando água adsorvida na superfície do material, vibrações de deformação Al-OH em 850 cm^{-1} e vibrações Si-O-Al em 514 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações de estiramento observadas a $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a combinações de oscilações simétricas e assimétricas do OH da molécula de água ou pode ser devida a oscilações de molécula de água localizadas em posições diferentes (GIANETO, et al., 2000; HUNGER, et al., 2006). As bandas a aproximadamente 2917 e 2851 cm^{-1} referentes às vibrações CH_2 indicam a presença da cera.

Figura 3. Espectro FTIR das amostras de diatomita natural e hidrofobizada



Determinação do potencial de adsorção da diatomita por turbidez e massa específica

Os resultados obtidos nas análises de turbidez dos fluidos estão apresentados na Tabela 1. Inicialmente, observou-se que quanto mais tempo o fluido ficou em agitação, maior foi a turbidez

apresentada. Após o fluido ser colocado em contato com a diatomita hidrofobizada (em banho finito) a turbidez antes do filtrado foi reduzida em aproximadamente 40 a 60% e posterior ao filtrado teve uma redução entre 85 e 92%. A remoção de turbidez do fluido produzido após ser colocado em contato com a diatomita natural foi superior a 90% e esses resultados se mostraram ainda melhores após o fluido ser filtrado, apresentando redução de aproximadamente 99%.

Tabela 1. Turbidez (T) do fluido antes e após contato com a diatomita natural e hidrofobizada.

Fluidos	T _{Fluido produzido} (NTU)	T _{Após contato com diatomita natural (Não filtrado)} (NTU)	T _{Após contato com diatomita natural (Filtrado)} (NTU)	T _{Após contato com diatomita hidrof. (Não filtrado)} (NTU)	T _{Após contato com diatomita hidrof. (Filtrado)} (NTU)
Fluido 1	912	34,8	4,9	485,0	78,3
Fluido 2	923	52,6	5,1	499,0	83,2
Fluido 3	992,0	57,7	5,2	434,0	110,0
Fluido 4	1030,0	64,7	6,6	579,0	147,0
Fluido 5	>1100,0	103,0	13,8	463,0	157,0

Nas Figuras 4 e 5 é possível constatar uma redução significativa da turbidez do fluido produzido após o contato com a diatomita natural e a diatomita hidrofobizada.

Figura 4. Turbidez do fluido produzido antes e após contato com a diatomita natural.

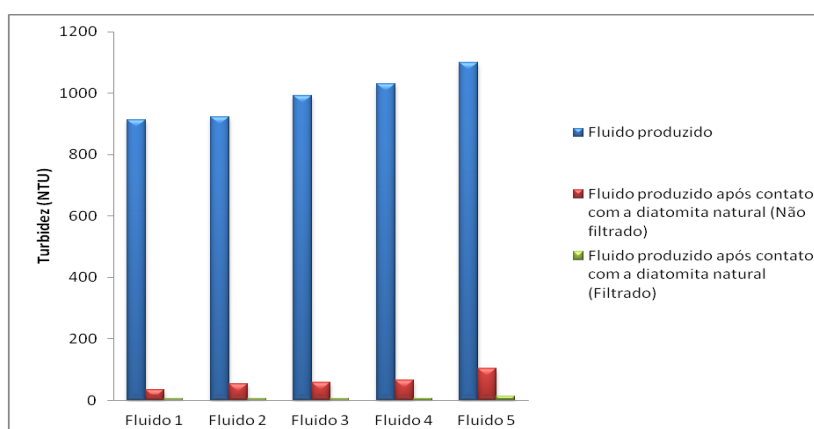
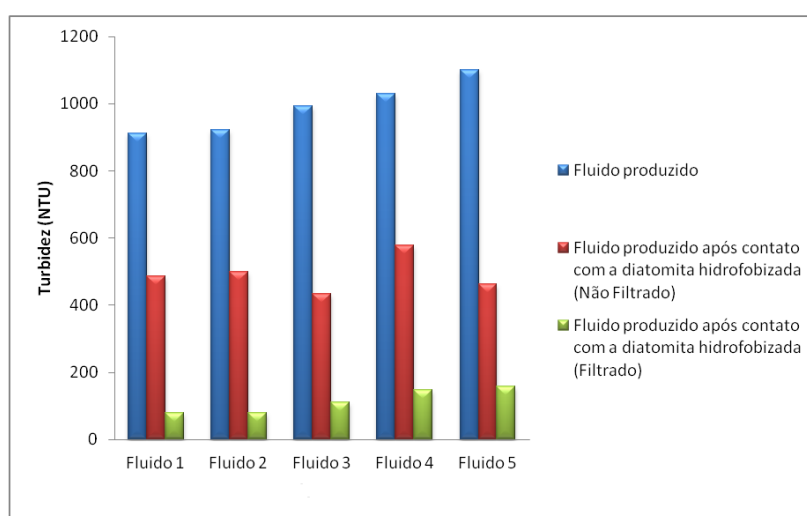


Figura 5. Turbidez do fluido produzido antes e após contato com a diatomita hidrofobizada.

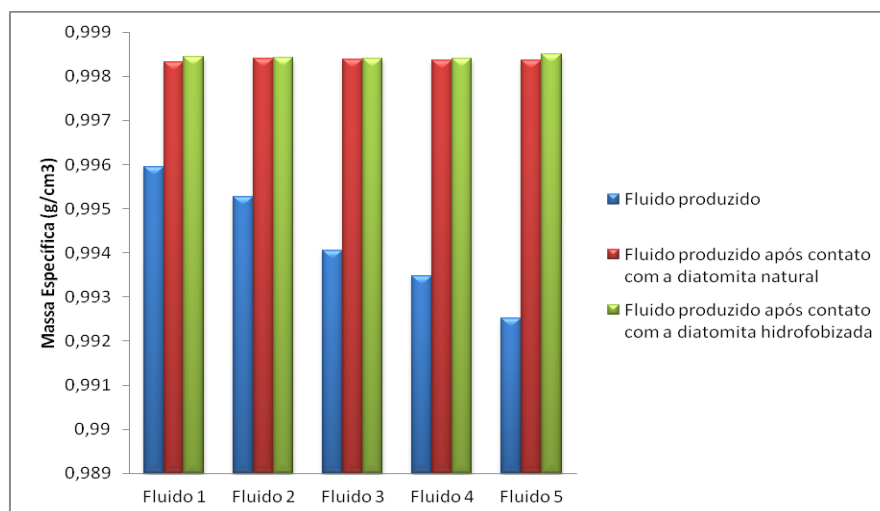


Os resultados obtidos nos ensaios da massa específica para água destilada e óleo diesel utilizados na preparação dos fluidos foram $0,998254 \text{ g/cm}^3$ e $0,839148 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. A Tabela 2 e a Figura 6 apresentam os resultados de massa específica dos fluidos produzidos antes e após contato com a diatomita natural e hidrofobizada. Observou-se que quanto maior o tempo que o fluido ficou em agitação, maior a quantidade de partículas de óleo diesel misturada à água e menor a massa específica do fluido produzido. Após o contato dos fluidos com os adsorventes em banho finito, foi verificado que a massa específica aumentou, para valores um pouco superiores ao da água, sugerindo que o óleo diesel foi adsorvido pelos materiais. Esses valores de massa específica superiores ao da água destilada são provavelmente causados por partículas finíssimas de diatomita que continuaram nos fluidos mesmo após esses fluidos terem sido filtrados e isso é reforçado pelo experimento realizado com água destilada e os materiais adsorventes em banho finito por 12 horas em que foram obtidos massa específica de $0,998327 \text{ g/cm}^3$ para água destilada que ficou em contato com a diatomita natural (aumento de $0,000073 \text{ g/cm}^3$, em comparação a massa da água destilada) e $0,998345 \text{ g/cm}^3$ (aumento de $0,000091 \text{ g/cm}^3$) para a água que ficou em contato com a diatomita hidrofobizada.

Tabela 2. Massa específica do fluido antes e após contato com a diatomita natural e hidrofobizada.

Fluido	Massa Específica (g/cm^3) Fluido produzido	Massa Específica (g/cm^3) Após contato com diatomita natural (Filtrado)	Massa Específica (g/cm^3) Após contato com diatomita hidrof. (Filtrado)
Fluido 1	0,995940	0,998331	0,998440
Fluido 2	0,995270	0,998394	0,998416
Fluido 3	0,994062	0,998376	0,998399
Fluido 4	0,993468	0,998370	0,998412
Fluido 5	0,992514	0,998366	0,998496

Figura 6. Massa específica do fluido antes e após contato com a diatomita natural e hidrofobizada.



Conclusões

Os resultados obtidos na caracterização da diatomita, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho- FTIR e por termogravimetria, atestaram que a hidrofobização do material ocorreu. Na análise termogravimétrica a diatomita hidrofobizada apresentou uma perda total de 12,3% de massa, superior a do material natural (5,7%), o que está de acordo com a quantidade de cera de

carnaúba incorporada. Na análise pelo FTIR, as bandas a aproximadamente 2917 e 2851 cm^{-1} referentes às vibrações CH_2 indicam a presença da cera.

Os resultados da análise de remoção de turbidez em banho finito foram satisfatórios utilizando diatomita tanto na forma natural como hidrofobizada, confirmando a capacidade desse material para ser aplicado em métodos de tratamento de água produzida para remoção de óleo. Vale ressaltar, que a diatomita natural mostrou uma capacidade maior para essa remoção, chegando a 99%.

O método da massa específica foi usado nesse trabalho devido sua facilidade técnica analítica e para comprovar a redução da turbidez. Apesar dos bons resultados obtidos na remoção do óleo do fluido, ou seja, foi verificado que após contato com os materiais adsorventes a massa específica do fluido sintético voltou a ficar com valor próximo ao da água destilada, é conveniente que o método seja mais estudado para garantir uma maior confiabilidade em sua aplicação.

Agradecimentos

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA; Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN; Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico- CNPq.

Referências Bibliográficas

BORBA, L. L. S. et al. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba. **Perspectiva**, Erechim, v. 37, n. 139, p.37-46, set. 2013. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/139_361.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2017.

BREESE, R. O. Y.; BODYCOMB, F. M. **Diatomite**. In: Industrial Minerals and Rocks.. 7. ed. p.433-450. Editora By, 1994.

CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

GIANETO, G.; MONTES, A.; RODRIGUES, G.; **Zeólitas**: Características, propiedades y aplicaciones industriales, Ed. Caracas, 2000.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais**. 2014. 128 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – Programa de Pós Graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2014.

HUNGER, J.; BETA, I. A.; BOLHLIG, H.; LING, C.; JOBIC, H.; HUNGER, B.; **J. Phys. Chem. B**, 110, 342, 2006.

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.

MOTTA, A. R. P. et al. 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.

STEWART, M. ARNOLD, K. **Produced Water Treatment Field Manual**. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134, 2011.