

REMOÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO, POR ADSORÇÃO EM COLUNA UTILIZANDO A VERMICULITA EXPANDIDA E HIDROFOBIZADA

¹Fabiola D. Silva Curbelo, ¹Edson L. Oliveira, ¹Marcus A. Freitas Melo,
¹Alfredo I. C. Garnica, ¹Eduardo L. Barros Neto, ¹Nilson J. O. Bispo Junior

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - ¹Departamento de Engenharia Química -
PPGEQ – ANP - PRH14, Campus Universitário, CEP 59072-970 – Natal - RN – Brasil.
fabiola@eq.ufrn.br

Resumo – O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção em uma coluna empacotada (leito fixo) utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação do óleo contido nas águas produzidas pelos poços de petróleo da região de Mossoró. Este processo é influenciado por fatores como concentração inicial do soluto (óleo) na solução, diâmetro das partículas do adsorvente (vermiculita), altura da coluna, tempo de contato entre as fases (sólido-líquido) e velocidade de fluxo através da coluna. Três faixas granulométricas foram utilizadas -10+14 #, -14+28 # e -28+35 # e três alturas de leitos de vermiculita 10, 20 e 35 cm. Os resultados mostraram que os dados experimentais foram bem representados pelo modelo de Adsorção de Freundlich, onde as isotermas foram feitas no tempo de equilíbrio de 6 horas. A isoterma de Adsorção de Freundlich que apresentou melhores condições de equilíbrio foi a da faixa granulométrica de -28+35 # já que para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita obtém-se uma concentração de óleo na água produzida sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas (-10+14 # e -14+28 #).

Palavras-Chave: adsorção, águas produzidas, vermiculita hidrofobizada, óleo e graxa.

Abstract – The propose this is work was study the adsorption process in column (fixed bed) using the hydrophobized and expanded vermiculite as adsorbent, for separation of oily produced water of the wells in Mossoró City. This process is influenced for many factors as solute initial concentration (oil) in solution, particle diameter, column height, contact time, flow speed through column. Three granulated group, -10+14 #, -14+28 # e -28+35 # and three height of the bed, 10, 20 e 35 cm were used. Results showed that the experimental data was well represented for Freundlich Adsorption model, where isotherms were done at equilibrium time of 6 hours. Freundlich Adsorption Isotherm that presented the betters equilibrium conditions was granulated group of -28+35 # once for a same oil concentration in vermiculite a smaller oil concentration in produced water is obtained when compared with other isotherms (-10+14# and -14+28 #).

Keywords: adsorption, produced water, hydrophobized vermiculite, oil and grease.

1. Introdução

Substância primordial do Universo e fonte da vida, a água compõe 70% do planeta e, curiosamente, o mesmo percentual do corpo humano. A quase totalidade das águas que cobrem a Terra é a mesma desde a sua origem. Desde então, essas águas circulam, mudando de estado físico e de lugar, num ciclo que não se interrompe e no qual elas estão sempre se renovando e, por isso mesmo, mantendo generosamente, apesar do desperdício, da poluição e da contaminação promovidos pelo homem, a vida do planeta e dos seres que o habitam.

Na indústria petrolífera, a água também se faz presente. Está na rocha juntamente com o petróleo e o gás. O petróleo, atualmente a principal fonte de energia utilizada como combustível, é constituído por centenas de diferentes substâncias químicas, embora a maioria dos constituintes seja hidrocarbonetos. Estes fluidos estão separados em camadas. O mais pesado, a água, fica na parte inferior da rocha, sobre ela o petróleo e acima deste, o gás (Silva, 2000).

Um dos produtos mais importantes obtido no processo de extração do petróleo é a *água de produção*. Uma das suas principais aplicações está na própria extração do petróleo, uma vez que é injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção (Manual de injeção de água, 1998).

A injeção da água com o objetivo de recuperação convencional de óleo tem sido uma operação corriqueira por muitos anos. Entretanto, o descarte de água visando evitar a poluição, tanto de mananciais de água potável na superfície quanto da água do mar, vem se tornando cada vez mais importante.

Nas últimas décadas os órgãos que cuidam da preservação do meio ambiente tem-se manifestado contra o descarte das águas produzidas tanto nos oceanos como em terra e, portanto, tem estabelecido critérios rígidos, em relação ao teor de óleo e também à presença de metais pesados e de certos produtos químicos. Ultimamente, tem-se observado forte tendência em se injetar água produzida, pois, em várias situações, as especificações exigidas para tal têm sido menor do que as estabelecidas para o seu descarte.

O objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção numa coluna empacotada, utilizando vermiculita expandida e hidrofobizada como adsorvente, para separação das gotas de óleo contidas nas águas produzidas.

2. Metodologia Experimental

2.1. Ensaios em coluna

Os ensaios foram realizados na temperatura ambiente (28°C) em uma coluna de vidro com 4,6 cm de diâmetro interno e altura útil total de 60 cm. Foram utilizadas diferentes alturas de leito (10, 20 e 35 cm) para as faixas granulométricas de -10+14, -14+28 e -28+35 mesh. A água foi alimentada à coluna por gravidade pela parte superior, com vazão controlada pela válvula, passando através do leito e mantendo uma altura de líquido constante logo acima do leito para evitar caminhos preferenciais do fluido no final da coluna o volume total de água que passava através do leito foi medido. O sistema utilizado nos experimentos está mostrado na Figura 1.

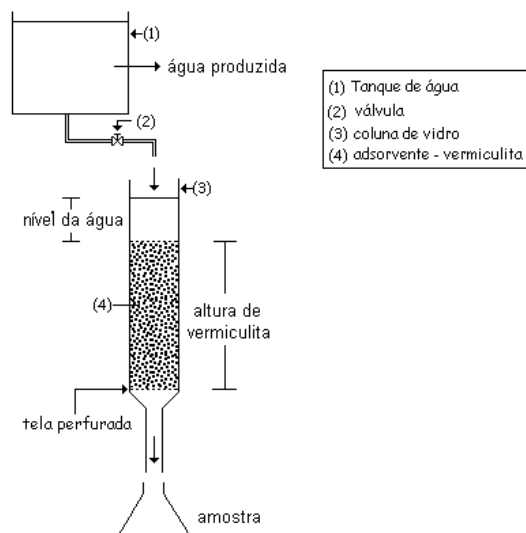


Figura 1. Coluna de adsorção (escala de laboratório).

Durante os ensaios, amostras foram coletadas em intervalos regulares de tempo e a concentração de óleo foi determinada pelo método do clorofórmio. Em alguns ensaios, concentrações menores que 5 ppm foram atingidas e os experimentos foram concluídos quando a concentração de óleo atingia este valor. E em outros se pretendeu saturá-la, mas isto não foi possível devido à grande perda de carga da coluna que causou uma diminuição muito grande na vazão de saída.

3. Resultados

3.1. Isotermas de adsorção

Dados de equilíbrio obtidos experimentalmente são normalmente apresentados na forma de isotermas, que são diagramas que mostram a variação da concentração de equilíbrio da fase adsorvida com a concentração da fase fluida, a uma temperatura fixa. Os ensaios para avaliar a capacidade de remoção de óleo pela vermiculita hidrofobizada foram realizados a temperatura ambiente ($T = 28^\circ \text{C}$) e as Figuras 2 (a), (b) e (c) mostram os resultados destes ensaios para as três faixas granulométricas onde foram utilizados os Modelos de Langmuir e Freundlich.

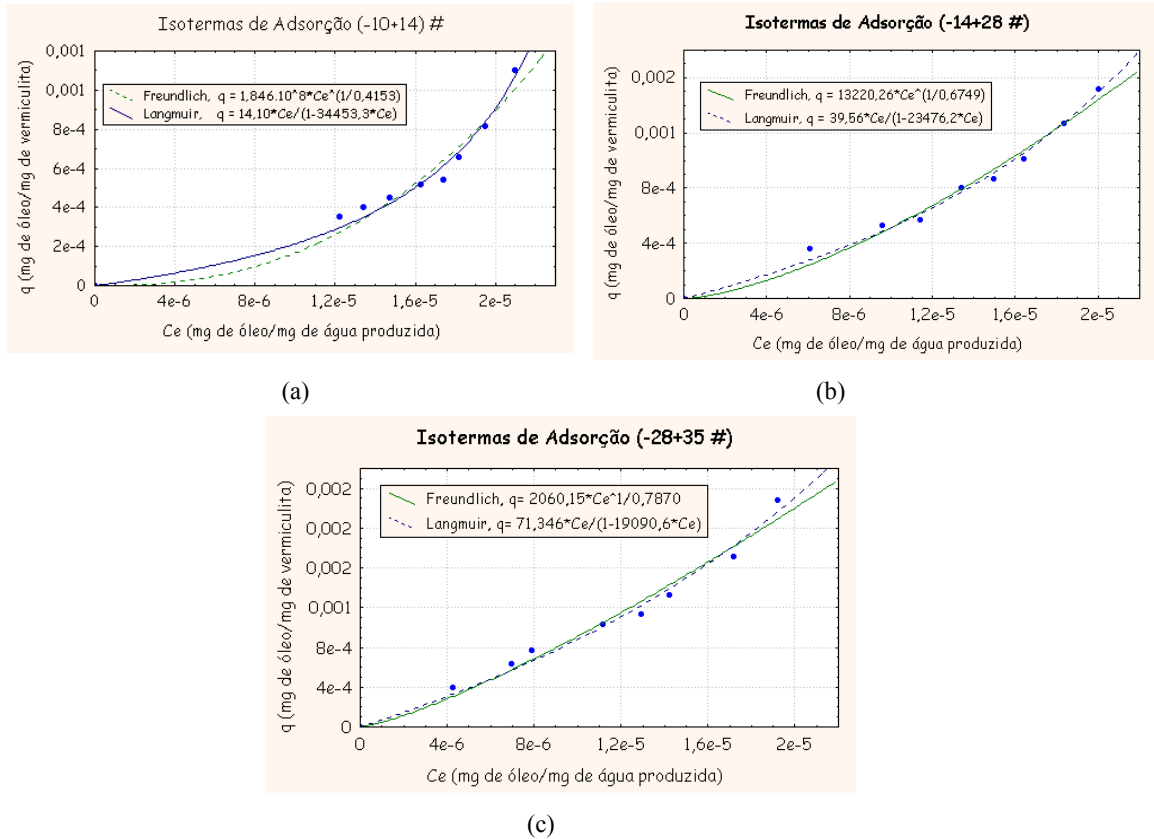


Figura 2. Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich; a) -10+14 #, b) -14+28 # e c) -28+35 #.

A adsorção do óleo presente nas águas produzidas pela vermiculita foi bem representada pelas isotermas como pode ser observado na Tabela 1.

Apesar da aplicação da isoterma de Langmuir nos dados experimentais ter obtido um alto coeficiente de correlação (0,9908 para 14 #, 0,9956 para 28 # e 0,9820 para 35 #), esta equação foi rejeitada devido aos valores negativos obtidos para as constantes b e q_m mostrados na Tabela 2 (Al-Subu, 2001).

Tabela 1. Equações das isotermas de Freundlich e Langmuir para adsorção do óleo.

Isotermas	Faixa Granulométrica	Equação	Coefficiente de correlação
Freundlich	-10+14 #	$q = 1,846 \cdot 10^{-8} \cdot C_e^{1/0,4153}$	0,9775
	-14+28 #	$q = 13220,26 \cdot C_e^{1/0,6749}$	0,9906
	-28+35 #	$q = 2060,15 \cdot C_e^{1/0,7870}$	0,9875
Langmuir	-10+14 #	$q = 14,10 \cdot C_e / (1 - 34453,3 \cdot C_e)$	0,9908
	-14+28 #	$q = 39,56 \cdot C_e / (1 - 23476,2 \cdot C_e)$	0,9956
	-28+35 #	$q = 71,346 \cdot C_e / (1 - 19090,6 \cdot C_e)$	0,9920

Tabela 2. Constantes de Langmuir e Freundlich para adsorção do óleo pela vermiculita.

Faixa Granulométrica	Constante de Freundlich		Constante de Langmuir	
	K (1/mg)	n	b (1/mg)	q _m
-10+14 #	1,846*10 ⁸	0,4153	-34453,3	-4,09*10 ⁻⁴
-14+28 #	13220,26	0,6749	-23473,2	-1,685*10 ⁻³
-28+35 #	2060,15	0,7870	-19090,6	-3,73*10 ⁻³

A rejeição é confirmada analisando a constante de Langmuir através do fator de separação mostrado na Tabela 3. Como o $r < 0$, o processo não é favorável.

Tabela 3. Fator de separação r , para adsorção do óleo pela vermiculita.

C ₀ (mg/L)	Faixa Granulométrica	Constante de Langmuir (1/mg) b	r
21,3	-10+14 #	-34453,3	-1,36*10 ⁻⁶
21,3	-14+28 #	-23473,2	-2,00*10 ⁻⁶
21,3	-28+35 #	-19090,6	-2,46*10 ⁻⁶

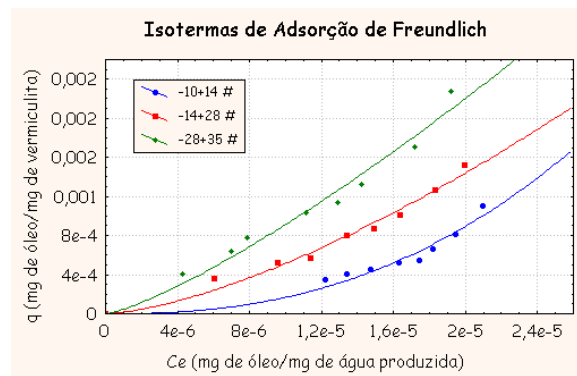
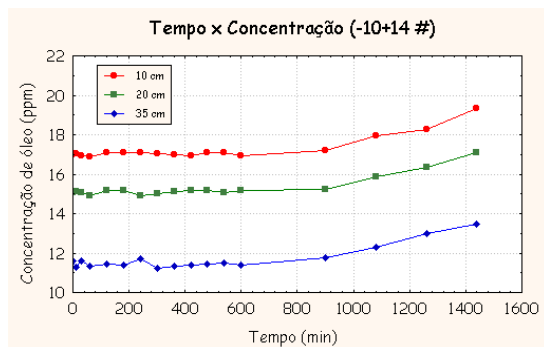


Figura 3. Isotermas de adsorção de Freundlich para -10+14 #, -14+28 # e -28+35 #.

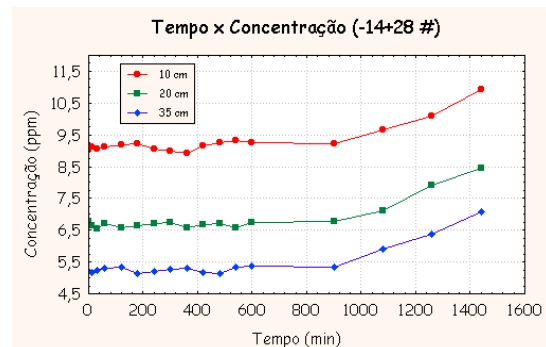
Através da Figura 3 observa-se que a melhor isoterma foi obtida para a faixa granulométrica de -28+35 # já que para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita ($q = 8e-4$ mg/mg) a concentração de óleo na água produzida ($C_e = 9e-6$ mg/mg) é sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas ($1,55e-5$ mg/mg para -14+28 # e $1,9e-5$ mg/mg para -28+35 #).

3.2. Experimentos em coluna

O comportamento dos dados experimentais retirados dos ensaios realizados na coluna está apresentado em termos de concentração de óleo versus tempo e concentração de óleo versus volume de água tratada que estão mostrados nas Figuras mostradas a seguir.



(a)



(b)

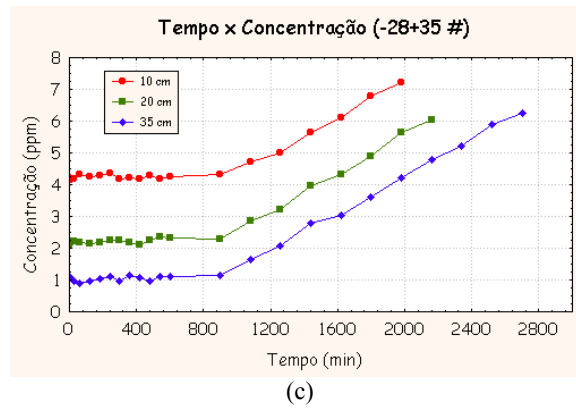


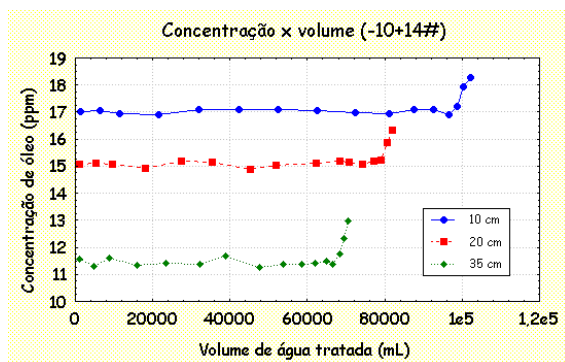
Figura 4. Concentração de óleo versus tempo para a faixa granulométrica de (a) -10+14 #, (b) -14+28 # e (c) -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm, respectivamente.

As Figuras 4 (a), (b) e (c) mostram que para todas as faixas granulométricas, durante as primeiras 15 horas, a concentração permaneceu praticamente constante, porém em níveis diferentes para cada altura do leito. Em todas as faixas granulométricas estudadas constata-se que quanto maior a altura do leito menor a concentração de óleo na água.

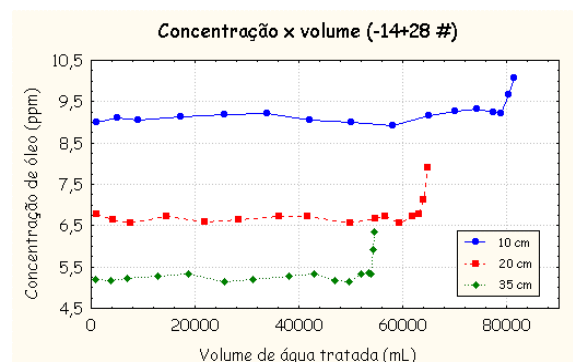
A Figura 4 (a) de faixa granulométrica -10+14 # apresentou, em todas as alturas do leito, valores de concentração acima do limite permitido para injeção da água (5 ppm). Após 15 horas de ensaio houve um pequeno aumento na concentração de óleo, entretanto, não houve saturação do leito devido a grande diminuição na vazão de água tratada, dificultando com isto a continuidade deste experimento. Na Figura 4 (b) de faixa de -14+28 # o comportamento foi similar, sendo que concentrações abaixo de 5 ppm foram atingidas apenas na altura de 35 cm. Neste caso pela mesma razão da diminuição da vazão, não foi possível a saturação do leito.

Os melhores resultados foram obtidos para a faixa de -28+35 #, visto na Figura 4 (c), onde em todas as alturas do leito estudadas foi possível obter concentrações de no máximo 5 ppm até o tempo de 1300 minutos, aproximadamente. Para a altura do leito de 35 cm a concentração de óleo na água manteve-se abaixo de 5 ppm até, aproximadamente, 2300 minutos. Nestes ensaios, apesar de ter acontecido o mesmo problema (forte diminuição da vazão), pretendeu-se saturar o leito pelo fato de ter conseguido concentrações abaixo de 5 ppm, por isto os experimentos foram prolongados até 45 horas, apesar de conseguir um aumento na concentração do óleo. No entanto, a vazão caiu para praticamente a zero, fato que tornou impossível a continuação da experiência.

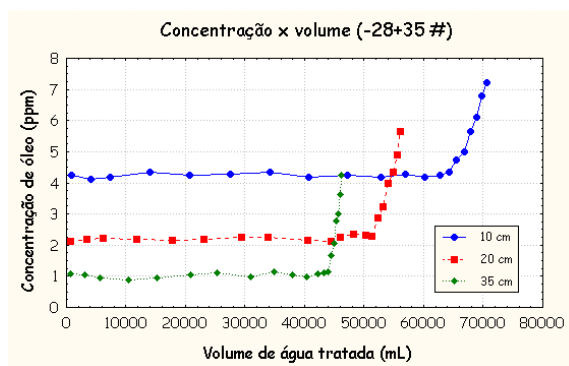
O comportamento observado nas Figuras 4 (a), (b) e (c) que mostram a diminuição da concentração do óleo com a diminuição do diâmetro das partículas pode ser explicado pelo aumento da área interfacial originado com a redução do diâmetro das partículas, o que melhora o contato entre as fases líquida e sólida proporcionando um aumento na transferência de massa.



(a)



(b)



(c)

Figura 5. Concentração de óleo versus volume de água tratada para a faixa granulométrica de (a) -10+14 #, (b) -14+28 # e (c) -28+35 # nas alturas de 10, 20 e 35 cm.

As Figuras 5 (a), (b) e (c) mostram que em todos os experimentos a coluna atingiu o ponto de ruptura. Nestas figuras verifica-se que a medida que a altura do leito aumenta o volume de água tratada diminui. Na Figura 5 (a) observa-se que o menor volume de água tratada foi de aproximadamente 70 L para a altura de 35 cm, onde a coluna atingiu o ponto de ruptura na concentração de 11,5 ppm. Para esta faixa granulométrica em nenhuma das três alturas de leito utilizada foi possível baixar a concentração do efluente na saída da coluna para menor que 5 ppm. Na Figura 5 (b) apesar do volume de água tratada ser menor, aproximadamente 50 L para altura de 35 cm, esta faixa atingiu valores de concentração de óleo próximos a 5 ppm e seu ponto de ruptura foi atingido na concentração de 5,4 ppm.

A faixa granulométrica de -28+35 # foi a que apresentou melhores resultados para o tratamento da água produzida. Em todas as três alturas do leito utilizadas a concentração de óleo na saída da coluna foi sempre menor que 5 ppm. Seu menor volume tratado foi de 45 L para a altura de 35 cm e neste experimento valores de concentração de 1 ppm foram obtidos que foi o menor ponto de ruptura obtido nesta faixa.

4. Conclusão

Os dados experimentais foram matematicamente bem correlacionados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Apesar de apresentar coeficientes de correlação altos, a isoterma de Langmuir foi rejeitada devido aos valores negativos do fator de separação (r). O modelo de Freundlich foi escolhido para representar os dados de equilíbrio do sistema óleo-água-vermiculita. A isoterma de Freundlich que apresentou melhores condições de equilíbrio foi para a faixa granulométrica de -28+35 # onde para um mesmo valor de concentração de óleo na vermiculita a concentração de óleo na água produzida é sempre menor em comparação com a obtida pelas outras isotermas (-10+14 # e -14+28 #).

Para as faixas granulométricas estudadas, independentemente da altura do leito, o volume de água tratada teve um comportamento crescente com o tempo até aproximadamente as primeiras dez horas de experimento e após este tempo o volume tratado foi praticamente constante. O maior volume tratado foi obtido na faixa granulométrica de -10+14 #.

Nas provas em coluna, as faixas granulométricas -14+28 e -28+35 # apresentaram resultados satisfatórios pois foram obtidas concentrações de óleo inferiores a 5 ppm, correspondendo a uma remoção superior a 90%. O volume de água tratada com uma concentração final inferior a 5 ppm foi superior a 40 litros em um tempo de 10 horas para a faixa granulométrica de -28+35 mesh independentemente da altura do leito de vermiculita utilizada.

5. Bibliografia

- Al-Subu, M. M.; The interaction effects of cypress (*Cupressus sempervirens*), cinchona (*Eucalyptus longifolia*) and pine (*Pinus halepensis*) leaves on their efficiencies for lead removal from aqueous solutions, *Advances in Environmental Research*, p. 1-8, 2001.
- APHA *American Public Health Association, Standard Methods for examination of water and wastewater*, 16th Edition, A. E. Greenberg, R. R. Trussell and L. S. Clesceri, pp. 498-499. APHA, Washington, DC, 1985.
- Cavalcante Jr., C. L., *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial*. Tese submetida ao concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza: DEQ, 1998.
- CONAMA. Resolução Nº 20 de 18 de junho de 1986, in: Mota, S. *Preservação e Conservação de Recursos Hídricos*. Rio de Janeiro: ABES, 1995.
- Manual de injeção de água, E&P/GERPRO/GETINP/GEFAP e CENPES, Petrobras, Brasil, Novembro de 1998.
- Pinto, Carlos Henrique Catunda, *Vermiculita Hidrofobizada como agente adsorvente de óleo em águas*, Dissertação de Mestrado, PPGEQ - UFRN, Natal, RN, Brasil, 1994.