

# APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO NO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA SINTÉTICA NA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

L. H. OLIVEIRA<sup>1</sup>, J. A. SCHERER FILHO<sup>1</sup>, A. A. ULSON DE SOUZA<sup>1</sup>, S. M. A. GUELLI  
ULSON DE SOUZA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

E-mails para contato: [leoqmc@yahoo.com.br](mailto:leoqmc@yahoo.com.br); [augusto@enq.ufsc.br](mailto:augusto@enq.ufsc.br); [selene@enq.ufsc.br](mailto:selene@enq.ufsc.br)

**RESUMO** – A remoção de óleo da água produzida é um dos grandes desafios na exploração de petróleo, especialmente em plataformas *offshore*. O elevado custo de operação aliado ao grande volume de água utilizado requer que sejam utilizados processos com elevada eficiência. Os exíguos espaços dos barcos e plataformas são importantes na definição da técnica utilizada. Neste contexto, a adsorção tem se adequado a essas características. Neste trabalho, foi investigada a eficiência de remoção de óleo diesel da água de emulsões sintéticas óleo/água pelo adsorvente carvão ativado. O adsorvente foi caracterizado e determinado os parâmetros cinéticos e termodinâmicos no processo de adsorção em batelada. A influência da temperatura, concentração inicial de óleo, salinidade e pH também foram avaliados. O carvão ativado removeu óleo rapidamente com eficiência de 89% a 25°C. Além disso, análises de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio revelaram as classes de compostos removidas nos primeiros minutos.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Água produzida

Os processos de exploração e produção de petróleo *onshore* e *offshore* geram petróleo, gás natural e uma grande quantidade de água, conhecida tecnicamente como água produzida, água de processo ou água de produção. O volume de água produzida se aproxima de 80%, alcançando em alguns casos até 90% do volume total obtido de petróleo (Ahmadun *et al.*, 2009).

O óleo é um dos constituintes da água produzida e pode ser encontrado na forma livre, dispersa ou emulsificada, de acordo com o tamanho das partículas. O óleo disperso é composto por hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) e hidrocarbonetos alifáticos saturados e insaturados de cadeia longa (alcanos, alcenos e alcinos) e é encontrado na forma de pequenas gotas. O óleo dissolvido tem em sua composição hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEx) e naftaleno, fenantreno e dibenzotiofeno (NFD). Além dos compostos orgânicos, na água produzida estão presentes sais inorgânicos, metais pesados, sólidos, minerais radioativos e micro-organismos. Esses contaminantes podem exceder os limites permissíveis estabelecidos pela legislação ambiental

vigente, sendo muitos deles corrosivos, inflamáveis e explosivos. Desta forma, o descarte da água no mar só pode ser feito com uma prévia separação do óleo nela contido (Ahmadun *et al.*, 2009).

Os processos de separação da dispersão água-óleo mais empregados para tratar o efluente são dosagem química, ultrafiltração, microfiltração, processos biológicos, flotação a ar, biorreator com membrana, coagulação química, eletrocoagulação, eletroflotação e adsorção (Okiel *et al.*, 2011). A adsorção tem demonstrado ser um método econômico, com grande capacidade de remoção para os mais diversos poluentes, incluindo aqueles presentes em águas produzidas. Desta forma, é de suma importância a pesquisa por adsorventes para o tratamento da água contaminada.

## 1.2. Adsorção e materiais adsorventes

No processo de adsorção, o poluente químico é aderido à superfície de um sólido, ou seja, o contaminante é transferido da fase líquida para superfície de um material sólido. Com esse propósito, muitos tipos de materiais adsorventes estão sendo testados para remoção de óleo disperso. Entre eles, já foram utilizados bentonita organofílica, cinzas de cascas de arroz, palha de cevada, fibras de lã natural, material reciclado não tecido a base lã, grafite exfoliado magnético, perlita expandida, areia, polipropileno, resina amberlite, nano-sílica hidrofóbica, argilas organofílicas, xisto retornado, vermiculita hidrofobizada, biomassas, entre outros (Mysore *et al.*, 2005).

Os carvões ativados podem ser obtidos a partir de materiais carbonáceos como cascas de coco, arroz, nozes, amendoim, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, entre outros. O carvão ativado é um material versátil devido a sua grande área superficial, estrutura microporosa, efeito de adsorção variado, alta capacidade e alto grau de reatividade superficial. Por essas características, a adsorção com carvão ativado é recomendada pela agência de proteção ambiental americana como uma das melhores tecnologias para remoção de contaminantes orgânicos e vem sendo estudada para o tratamento da água produzida (Okiel *et al.*, 2011).

## 1.3. Cinéticas de adsorção

Para se projetar e melhorar qualquer processo de separação, que é baseado na adsorção, é importante que as informações relacionadas ao percentual de remoção em função do tempo de contato sejam verificadas. Esses dados podem indicar a disponibilidade dos sítios ativos do adsorvente com relação ao adsorbato, detalhes moleculares, a saturação dos adsorventes e o tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção-dessorção. Alguns modelos são bem conhecidos como os de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem (Lagergren, 1898; Ho *et al.*, 1999). O modelo de cinética de pseudo-primeira-ordem para adsorção de um soluto de uma solução líquida pode ser descrito pela Equação 1:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, em (mg/g);  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$ , dada em (mg/g);  $k_1$  é a constante de velocidade de adsorção pseudo-primeira-

ordem, em (g/mg.min). Com o gráfico  $\log (q_e - q_t)$  versus  $t$ , encontram-se os valores de  $q_e$  e  $k_1$ .

A equação de velocidade de pseudo-segunda-ordem é dada pela Equação 2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (mg/g);  $k_2$  é a constante de velocidade de adsorção pseudo-segunda-ordem (g/mg.min);  $q_t$  é a quantidade de soluto adsorvida no tempo  $t$  (mg/g). Com o gráfico  $t/q_t$  versus  $t$ , encontram-se os valores de  $q_e$  e  $k_2$ .

## 1.4. Isotermas de adsorção

O equilíbrio de adsorção é atingido quando uma substância de uma fase líquida é adsorvida na superfície de uma fase sólida num sistema onde ocorra um equilíbrio de distribuição termodinamicamente definido daquela substância, numa temperatura constante. Os modelos de isotermas amplamente utilizadas são os de Langmuir e Freundlich (Sidik, *et al.*, 2012; Freundlich, 1906). A equação de Langmuir para um sistema sólido-líquido é normalmente definida como:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de adsorvato por massa de adsorvente (mg/g) no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração de adsorvato na solução no equilíbrio (mg/L),  $q_m$  (mg/g) e  $K_L$  (L/mg) são a capacidade de adsorção máxima teórica e a constante de adsorção de Langmuir.

O modelo de isoterma de Freundlich é aplicado à adsorção não ideal em superfícies heterogêneas, bem como adsorção em multicamadas e é expresso pela Equação 4:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde  $K_f$  é a constante de equilíbrio de Freundlich que indica a capacidade adsorptiva e  $n$  é a constante de Freundlich indicativa da afinidade do adsorvato pela superfície do adsorvente,  $q_e$  é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente (mg/g)  $C_e$  é a concentração de adsorvato em solução no equilíbrio depois que a adsorção está completa (mg/L).

O principal objetivo deste trabalho é a análise da eficiência de remoção de óleo diesel de emulsões óleo/água utilizando o adsorvente carvão ativado. Além disso, os parâmetros que podem influenciar no processo adsorptivo como temperatura, concentração inicial de óleo, salinidade e pH também serão avaliados. Os modelos de cinéticas de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, bem como os modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich serão aplicados e os melhores ajustes dos dados experimentais a esses modelos serão analisados.

## **2. METODOLOGIA**

### **2.1. Preparação dos adsorventes**

O carvão ativado utilizado foi fornecido pela empresa ALPHA CARBO. O carvão ativado granulado é de origem mineral betuminosa e foi ativado pela empresa fornecedora com vapor de água e oxigênio em fornos verticais refratários, a temperaturas acima de 800 °C. Possui granulometria Mesh de 12x25. O carvão foi deixado em repouso com água destilada por um período de 3 dias, sendo feita a troca da água diariamente para remoção do carvão em pó presente. Após isso, o carvão foi seco em estufa a 105 °C por um período de 24 horas.

### **2.1. Preparação da emulsão**

O óleo diesel comercial com reduzido teor de enxofre S-50 foi comprado em um dos postos da rede PETROBRAS. Na preparação da emulsão foram adicionados 40 x10<sup>-6</sup> e 80 x10<sup>-6</sup> L de óleo diesel S-50 em 450 mL de água destilada em recipiente de vidro tapado. O volume total foi submetido à agitação mecânica para formação da emulsão. A velocidade de agitação foi entre 1250 - 1300 rpm e o tempo de agitação foi de 10 min. Além disso, foram preparadas emulsões com 40 x10<sup>-6</sup> L de óleo em soluções salinas de cloreto de sódio nas concentrações de 50, 80 e 120 g/L. E emulsões com 40 x10<sup>-6</sup> L de óleo em soluções básicas (0,1 M NaOH, pH 10) e ácidas (0,1 M HNO<sub>3</sub>, pH 3).

### **2.2. Experimentos de adsorção**

Para as cinéticas de adsorção foram colocados em erlenmeyers de 125 mL, 0,1 g de carvão ativado e 50 mL da emulsão óleo-água. Em períodos pré-determinados, cada erlenmeyer foi retirado até verificação do equilíbrio. Para as isotermas de adsorção foram colocados em erlenmeyers de 125 mL massas entre 0,02-0,12g e 50 mL da emulsão óleo-água. No tempo de equilíbrio determinado todas as amostras foram retiradas. Os erlenmeyers foram submetidos à agitação orbital na velocidade de agitação de 200 rpm.

### **2.3. Análise do teor de óleos e graxas**

As amostras das emulsões e as massas do adsorvente foram retiradas antes e após os processos adsorptivos, peneiradas em peneiras de aço para separação do carvão ativado. As emulsões foram transferidas para funil de separação de 250 mL. Em seguida, foram feitas extrações líquido-líquido com o solvente clorofórmio e registradas as absorbâncias no espectrofotômetro UV/VIS no comprimento de onda pré-determinado (244,5 nm).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O carvão ativado de origem betuminosa tem como características elevada área superficial (519,40 m<sup>2</sup>/g) e grupos superficiais carbonila e hidroxila. A Figura 1 apresenta o efeito da concentração inicial e da temperatura na remoção de óleo. Através da Figura 1a, é possível observar que na concentração inicial de 95,61 mg/L, o percentual de remoção foi de 89% e o tempo em que o

sistema entrou em equilíbrio foi de 180 min. Com o aumento da concentração inicial para 121,54 mg/L, o percentual de óleo removido observado foi de 88% e o tempo em que o sistema entrou em equilíbrio foi de 360 min. O aumento na concentração inicial influenciou no tempo em que o sistema levou para entrar em equilíbrio, mas o percentual de remoção atingido foi bem próximo. Outro fato que se pode destacar é a alta remoção do óleo nos primeiros min. Esse comportamento é predito para a adsorção de petróleo, óleo diesel e gasolina (Moazed e Viraraghavan, 2005).

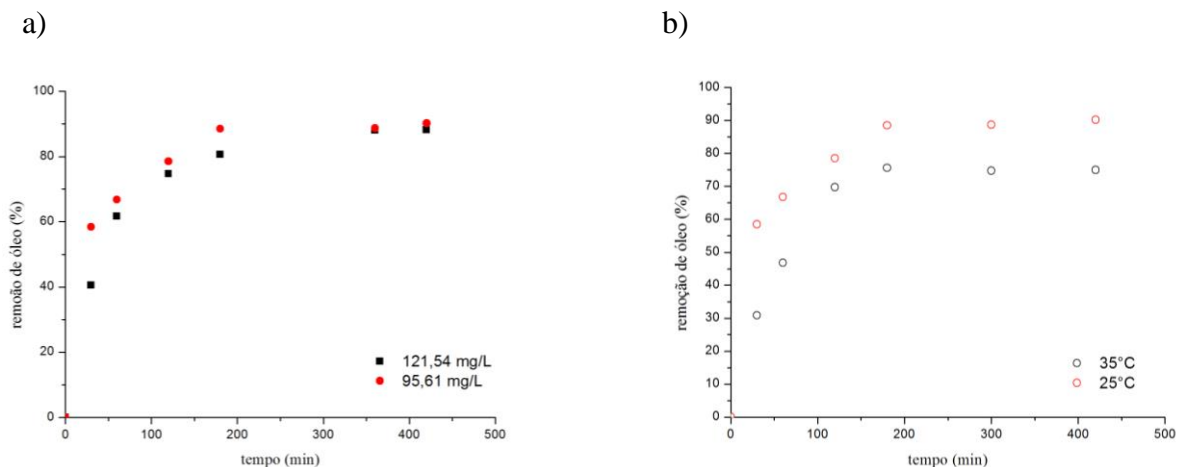
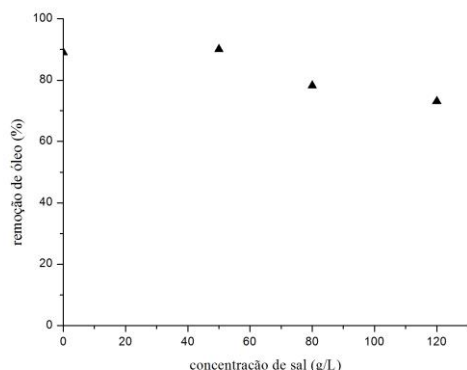


Figura 1 – Remoção de óleo de emulsões óleo diesel/água em função da: a) Concentração inicial de óleo e b) Temperatura.

Para se analisar o efeito da temperatura na remoção de óleo, Figura 1b, todas as emulsões foram preparadas com  $40 \times 10^{-6}$  L em 450 mL de água. Os experimentos de adsorção foram feitos nas temperaturas de 25 °C e 35 °C. O que se pode verificar é que com o aumento da temperatura, de 25 °C para 35 °C o percentual de remoção de óleo diminuiu de 89% para 75%. Esse resultado está de acordo o que era esperado, pois a adsorção é um processo exotérmico (Sidik, *et al.*, 2012). O tempo de equilíbrio foi mantido em 180 min.

Na Figura 2 estão presentes os resultados da verificação da salinidade e pH. Na Figura 2a estão os resultados do efeito da salinidade nas concentrações de 50, 80 e 120 g/L de NaCl. O carvão ativado teve sua capacidade adsorção de óleo diesel reduzida, principalmente nas concentrações de 80 e 120 g/L, em que houve uma redução para 78,16 e 73,03% respectivamente. Nessas concentrações salinas essa redução era esperada, visto que, a maior presença dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  ocuparam os poros presentes na superfície do adsorvente, competindo, dessa forma, com os hidrocarbonetos que constituem o óleo. A Figura 2b apresenta o efeito do pH na adsorção do óleo diesel. As emulsões foram preparadas em pH próximo da neutralidade sem qualquer adição de ácidos ou bases e o valor verificado foi de 6,33. Esse pH é próximo do que é normalmente verificado para água produzida que está entre 6-9. As emulsões também foram preparadas em soluções ácidas (pH 3) e básicas (pH 10), que são valores também encontrados. O que se verifica é que a alteração do pH teve pouca influência no comportamento do adsorvente, ou seja, o percentual de remoção se manteve alto, próximo de 89 %.

a)



b)

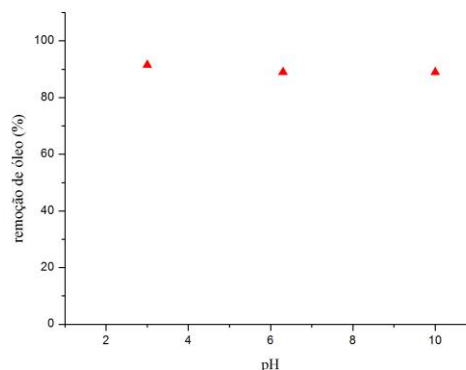


Figura 2 – Remoção de óleo de emulsões óleo diesel/água em função da: a) Concentração salina e b) pH.

No pH 3, foi possível verificar até um pequeno aumento da adsorção (91,54%). Dessa forma, pode-se dizer que os íons  $H^+$  e  $OH^-$  não influenciaram no comportamento do adsorvente, competindo com os adsorvatos e nem alterando as gotas de óleo presentes na emulsão através de coalescência ou saponificação (Sidik, *et al.*, 2012).

A Figura 3 demonstra os dados experimentais de cinética de adsorção e da isoterma de adsorção a 25°C, bem como os modelos conhecidos utilizados para análise. Os dados experimentais da cinética tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem ( $k_2 = 5,01 \times 10^{-4} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ;  $q_{e2} = 94,93 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,993$ ) do que ao modelo de pseudo-primeira-ordem ( $k_1 = 3,05 \times 10^{-2} \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ;  $q_{e1} = 86,83 \text{ mg.g}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,974$ ). A literatura tem mostrado que os dados experimentais das cinéticas de adsorção de óleos e derivados do petróleo tem se ajustado ao modelo de pseudo-segunda-ordem, como foi observado também no presente estudo (Sidik, *et al.*, 2012). A Figura 3b apresenta o resultado experimental da isoterma de adsorção de óleo com carvão ativado e os modelos de ajustes de isoterma mais amplamente utilizados de Langmuir e Freundlich.

A Figura 3b mostra que os dados experimentais se ajustaram bem tanto ao modelo da isoterma de Langmuir ( $q_m = 141,04 \text{ mg/g}$ ;  $K_L = 0,033 \text{ L/mg}$ ;  $R^2 = 0,979$ ) quanto ao de Freundlich ( $K_f = 9,75$ ;  $n = 1,75$ ;  $R^2 = 0,975$ ). Para muitos adsorventes utilizados na remoção de óleo e derivados de petróleo o melhor ajuste tem sido ao modelo de Freundlich (Okiel *et al.*, 2011).

A capacidade máxima de adsorção  $q_m = 141 \text{ mg/g}$  foi obtida na concentração inicial de óleo de 95,61 mg/L a 25°C. Como é possível observar, a concentração inicial de óleo diesel trabalhada foi intencionalmente baixa, para se aproximar àquela presente em águas produzidas. As condições de preparo da emulsão resultaram em tamanhos das gotas de óleo dispersas inferiores a 10  $\mu\text{m}$ , que são as que apresentam uma maior dificuldade para remoção. Em maiores concentrações de óleo, certamente os valores de capacidades máximas de adsorção aumentariam (Radetic *et al.*, 2008).

Os valores de capacidade máxima de adsorção (Langmuir) e  $K_L$  (Freundlich) foram superiores aos encontrados no estudo feito por Moazed e Viraraghavan (2005) para emulsões óleo/água de efluente de refinaria ( $C_0 = 25,7$  mg/L;  $q_m = 7,66$  mg/g) e água produzida ( $C_0 = 231$  mg/L;  $K_L = 0,0057$ ,  $n = 0,35$ ) que utilizaram argila bentonita modificada. Esse resultado torna o carvão ativado utilizado nesse estudo um material promissor para aplicação em efluentes da indústria petroquímica.

As Figuras 4a e 4b são os espectros de ressonância magnética nuclear dos hidrogênios pertencentes ao óleo diesel. Na Figura 4a estão presentes os hidrogênios dos compostos orgânicos que compõe o óleo diesel e estão presentes na emulsão. Já na Figura 4b verifica-se a ausência de muitos sinais referentes aos hidrogênios dos hidrocarbonetos do óleo diesel, pois se trata da amostra de óleo em que a emulsão óleo/água passou pelo processo de adsorção durante 30 min.

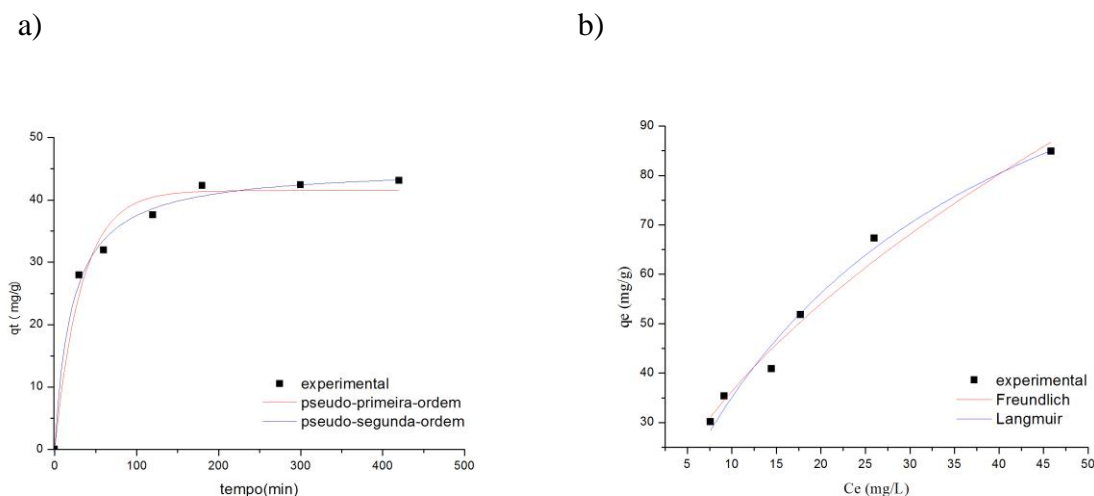


Figura 3 – Dados experimentais e modelos matemáticos para a) cinética de adsorção e b) isoterma de adsorção a 25°C.

Comparando-se os espectros, destaca-se a ausência de hidrogênios aromáticos encontrados na região entre 6-8 ppm, ou seja, houve uma maior adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos.

a) b)



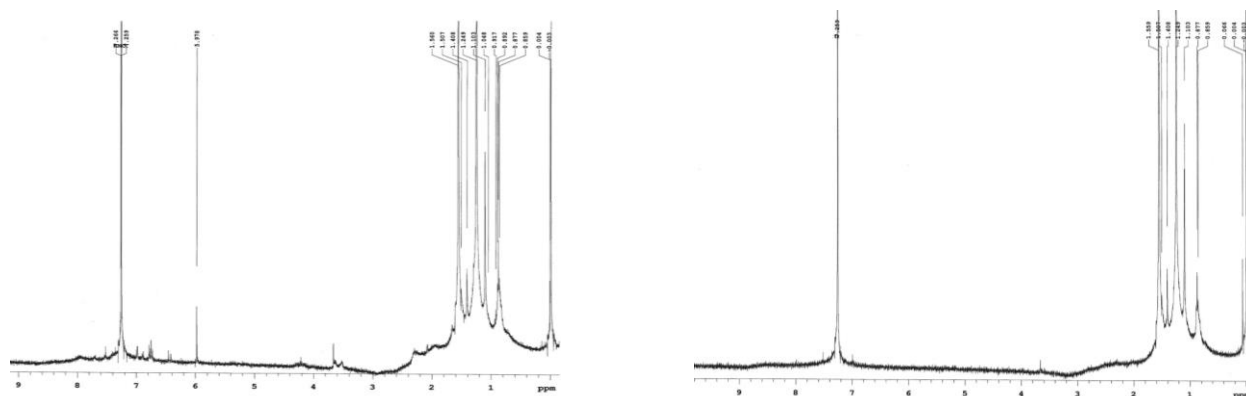


Figura 4 –. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do óleo diesel presente na emulsão óleo/água a) sem adição do adsorvente e b) após adsorção por 30 min.

## 4. CONCLUSÕES

O adsorvente carvão ativado que foi aplicado no tratamento apresentou uma capacidade máxima de adsorção qm (isoterma de Langmuir) de 141 mg/g na temperatura de 25°C. Nas condições utilizadas nos experimentos, pode-se dizer que esse adsorvente é um material promissor para aplicação na remoção de misturas de hidrocarbonetos presentes em águas oleosas, sendo necessária a confirmação através de estudos em efluentes obtidos de plataformas ou refinarias da indústria petroquímica. A remoção foi de 89% e ocorreu em pouco tempo de contato, o que pode ser um indicativo para aplicação industrial. Em condições variadas do efluente sintético, como alta salinidade e temperatura, a remoção foi mantida acima de 73%. O pH pouco influenciou na capacidade do carvão ativado, permanecendo a remoção próxima de 89%. Os dados experimentais da cinética de adsorção tiveram um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem. Já os dados experimentais da isoterma a 25°C tiveram bons ajustes tanto ao modelo de Langmuir quanto ao de Freundlich. A análise por ressonância magnética nuclear demonstrou que nos primeiros minutos o carvão ativado retirou principalmente os hidrocarbonetos poliaromáticos.

## 5. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS, ANP, PRH09/MECPETRO, pela bolsa de estudos e recursos para o projeto e à equipe dos laboratórios LABSIN/LABMASSA por toda a infraestrutura e recursos para o trabalho.

## 6. REFERÊNCIAS

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.;



- ABIDIN, Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *J. Hazard. Mater.*, v. 170, p. 530-551, 2009.
- FREUNDLICH, H. M. F. Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.*, v. 57, p. 385-470, 1906.
- HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- LAGERGREN, S.; SVENSKA, B. K. Zur theorie der sogennantan adsorption geloester stoffe, Veternskapsakad Handl., v. 24, p. 1-39, 1898.
- MOAZED, H.; VIRARAGHAVAN, T. Removal of oil fromwater by bentonite organo-clay. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste.*, v. 9, p. 130-134, 2005.
- MYSORE, D.; VIRARAGHAVAN, T.; JIN, Y. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Res.*, v. 39, p. 2643-2653, 2005.
- OKIEL, K.; EL-SAYED, M.; EL-KADY, M. Y. Treatment of oil–water emulsions by adsorption onto activated carbon, bentonite and deposited carbon. *Egypt. J. Petrol.*, v. 20, p. 9-15, 2011.
- RADETIC, M.; ILIC, V.; RADOJEVIC, D.; MILADINOVIC, R.; JOCIC, D.; JOVANCIC, P. Efficiency of recycled wool-based nonwoven material for the removal of oils from water. *Chemosphere.*, v. 70, p. 525-530, 2008.
- SIDIK, S. M.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; ADAM, S. H.; SATAR, M. A. H.; HAMEED, B. H. Modified oil palm leaves adsorbent with enhanced hydrophobicity for crude oil removal. *Chem. Eng. J.*, v. 203, p. 9-18, 2012.