

ESTUDO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO NA REMOÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO

P. C. A. P de Carvalho¹, O. Chiavone – Filho¹, J. M. M. Quinino¹, L. A. S. Saldanha¹, N. S. Figueiredo¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química ¹
E-mail para contato: pcpuglia@hotmail.com

RESUMO – A água produzida constitui um problema ambiental, uma vez que apresenta composição química tóxica, alguns desses componentes são os orgânicos dispersos e dissolvidos. Diversos são os tratamentos existentes que visam à remoção dos orgânicos dissolvidos, que por sua vez não podem ser retirados por tratamentos convencionais de separação por gravidade. A adsorção vem sendo estudada e vários são os adsorventes existentes no mercado, sendo um deles o carvão ativado, que já provou ser um excelente adsorvente. No trabalho foram determinados os modelos cinéticos de adsorção para o efluente sintético (25° C, 37°C e 50°C) e a água produzida real (25°C), também foram obtidos os parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para o efluente sintético (25°C) em carvão ativado de casca de coco (8 – 12 mesh). Os resultados mostraram que tanto para o efluente sintético como para a água produzida o melhor modelo cinético, que expressa a adsorção é o pseudo - segunda ordem. A cinética é favorecida na faixa de temperatura de 25 a 37°C, a redução na adsorção ocorreu na temperatura de 50°C. Dentre os modelos testados o modelo de Langmuir e Freundlich, apresentaram bons ajustes (0,988 Langmuir e 0,955 Freundlich), prevalecendo então o modelo de Langmuir.

1. INTRODUÇÃO

A água de produção ou água produzida ocorre comumente durante a produção de gás e óleo, nas plataformas de operação *offshore* e *onshore*. A água produzida consiste na água de formação, que ocorre naturalmente nos reservatórios ou de água de injeção ou ainda da mistura de ambas (Veil et al, 2004). A água produzida possui uma variedade de produtos químicos, que têm sido dissolvidos na formação durante milhares de anos. Estes incluem sais inorgânicos, vários metais e uma diversidade de compostos orgânicos e elementos radioativos naturais, que podem ser encontrados em concentrações traços (Neff et al, 1992). A presença dos componentes químicos caracteriza a água produzida como sendo uma fonte agressora ao meio ambiente, um exemplo é a variedade de compostos orgânicos dispersos e dissolvidos presentes que apresentam grande risco ao meio ambiente. Sendo assim sua remoção é um fator de grande relevância, tendo em vista que alguns desses compostos orgânicos podem promover intoxicações agudas e/ou crônicas em organismos aquáticos (Mariano, 2005). O tratamento dos efluentes da indústria petrolífera é uma

prática extremamente importante, principalmente se o destino final for o descarte no meio ambiente, o alto volume gerado, é a sua composição complexa são fatores relevantes (Vegueria et al, 2002).

Diversos são os tratamentos existentes, têm-se os processos de natureza física, química, biologia e físico – química. Cada processo terá suas limitações e irá depender das substâncias contidas no efluente, se estão dissolvidas ou dispersas. A grande vantagem da adsorção quando comparados a outros processos de separação, está no fato deste possuir uma elevada seletividade molecular, permitindo a separação de vários componentes com um baixo consumo energético (Rutvhen, 1984). Outra vantagem do uso da adsorção para eliminação dos contaminantes em relação a outras tecnologias, esta na possibilidade de recuperação do produto para reutilizá-lo e a alta eficiência de remoção com baixa concentração inicial (Benkhedda et al, 2000). A adsorção é definida como uma operação de transferência de massa do tipo sólido – fluido, no qual se explora a habilidade de certos sólidos em concentrar na superfície determinadas substâncias existentes em substâncias líquidas ou gasosas, permitindo separá-las dos demais componentes da solução (Gomide, 1980). A adsorção em carvão ativado para eliminação de contaminantes orgânicos é um processo bem conhecido, um grande número de publicações técnicas científicas aborda a remoção de orgânicos; adsorção de benzeno e tolueno (Lilo – Ródenas et al, 2006), adsorção de fenol (Roostaei e Tezel, 2003; Laszló, Podkoscielny e Dabrowsk, 2005), são alguns exemplos. Muitos trabalhos de adsorção têm sido voltados para o estudo da cinética de adsorção alguns exemplos são: cinética de adsorção de fenol sobre carvão ativado (Lorenc – Grabowska et al, 2013; Alhamed, 2009), cinética da adsorção de tolueno sobre carvão (Pei e Zhang, 2012). A cinética de adsorção descreve a velocidade com o qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade de adsorção depende das características físico – química do adsorbato (natureza, peso molecular, solubilidade etc.), do adsorvente (natureza estrutura dos poros) e da solução (temperatura e pH) (Claudino, 2003). O mecanismo de adsorção pode ser descrito, por três etapas consecutivas são elas: transferência de massa externa do adsorbato em solução para a superfície do adsorvente, difusão do adsorbato para os sítios de adsorção no interior do adsorvente e na última etapa ocorre a difusão propriamente dita. As etapas de transferência de massa externa e de difusão do adsorbato são as determinantes na velocidade de adsorção, enquanto que a última etapa não oferece nenhuma resistência ao processo (McKAY, 1996).

Outro importante ponto de estudo da adsorção são os modelos de isoterma de adsorção, os quais têm como alvo descrever a concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio, em função da concentração de adsorbato na fase líquida em contato com o adsorvente também no equilíbrio. O objetivo deste trabalho foi estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção da água produzida do petróleo, focando a remoção da carga orgânica sobre o carvão ativado.

2. METODOLOGIA

2.1 Cinética e equilíbrio de adsorção

Para determinação da cinética os experimentos foram conduzidos em batelada, em erlenmeyers de 250 mL, contendo cada frasco 100 mL de água produzida sintética e 5 g de carvão ativado de coco de granulometrias (8 -12 mesh), sob agitação constante de 120 rpm em uma incubadora digital e temperaturas de 25 °C, 37 °C e 50°C e pH neutro. O efluente sintético foi feito a partir de uma mistura

de orgânicos; xileno (10 mg.L^{-1}), N-heptano (10 mg.L^{-1}) e fenol (200 mg.L^{-1}) de modo a obter uma carga orgânica em torno de 140 mg.L^{-1} de TOC e cloreto de sódio (1000 mg.L^{-1}). A água produzida real foi proveniente de uma Estação de Tratamento de Efluente de uma Unidade Operacional RN-CE (UO – RNCE). Os experimentos comparativos dos dois efluentes, sintético e real foram realizados com pH neutro e temperatura de 25°C . Em intervalos de tempo pré-determinado foram removidas alíquotas de 40 ml para determinação da cinética, as concentração de carbono orgânico total (TOC mg/L) das amostras foram determinadas através do total organic analyzer COT – Vcph da shimadzu. Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram feitos de forma semelhante à cinética, diferindo apenas no tempo de agitação, que foi de 30 minutos e a temperatura fixa de 25°C , somente para o efluente sintético.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Cinética de adsorção

A Figura 3.1 ilustra a variação da quantidade adsorvida (q) de carbono orgânico total (TOC, mg.L^{-1}) do efluente em função do tempo de contato com o adsorvente, em três temperaturas diferentes (25°C , 37°C e 50°C). Foi observado que para ambas as temperaturas o equilíbrio ocorreu após 25 minutos de experimento. Também foi verificado que a faixa de temperatura de 25°C a 37°C apresentou uma melhor adsorção, quando comparada à temperatura de 50°C .

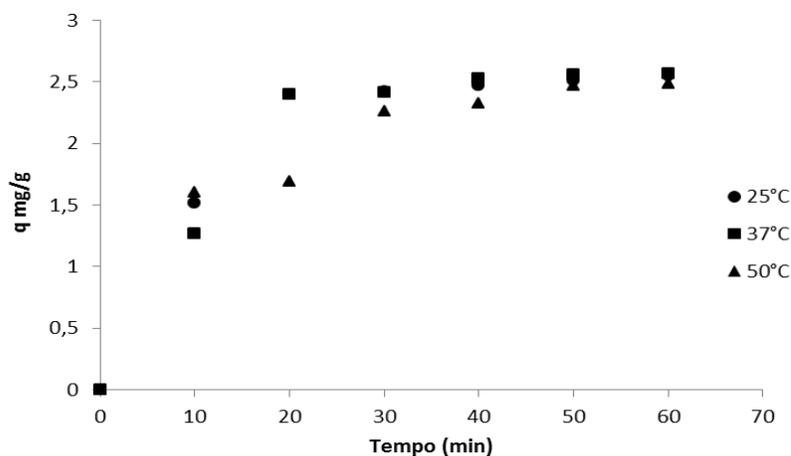


Figura 3.1 – Cinética de adsorção em diferentes temperaturas para o efluente sintético

Maretto et al, 2014 avaliou a eficácia do uso da sílica na adsorção de poluentes orgânicos (Tolueno e benzeno), mostrando uma remoção de 80%, com uma cinética de adsorção de algumas horas para altas concentrações. Para estudar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como, reação química e transferência de massa na solução, dois modelos cinéticos foram testados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revelou o mecanismo de adsorção, sendo assim o coeficiente angular de cada equação cinética foi escolhido para interpretar o mecanismo de adsorção da carga orgânica do efluente sintético em

diferentes temperaturas e para a água produzida real. A Cinética de adsorção da carga orgânica do efluente sintético e real foi analisada a partir dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (Figura 3.2) e pseudo - segunda ordem (3.3), no qual foram propostos por Lagergreen em 1898. O modelo pseudo primeira ordem é expresso de acordo com a Equação (3.1).

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.1)$$

Onde q_e e q_t em ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) são a capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente e k_1 (h^{-1}) é a constante de Lagergreen da cinética pseudo - primeira ordem. Integrando a Equação (3.1) nos limites, $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_e$, temos a Equação (3.2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3.2)$$

O modelo de pseudo- segunda ordem pode ser expresso pela Equação (3.3):

$$\frac{dq_e}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.3)$$

Em que k_2 é a constant de velocidade de segunda ordem. Fazendo a integração da Equação (3.4) e aplicando as condições iniciais, tem-se:

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.4)$$

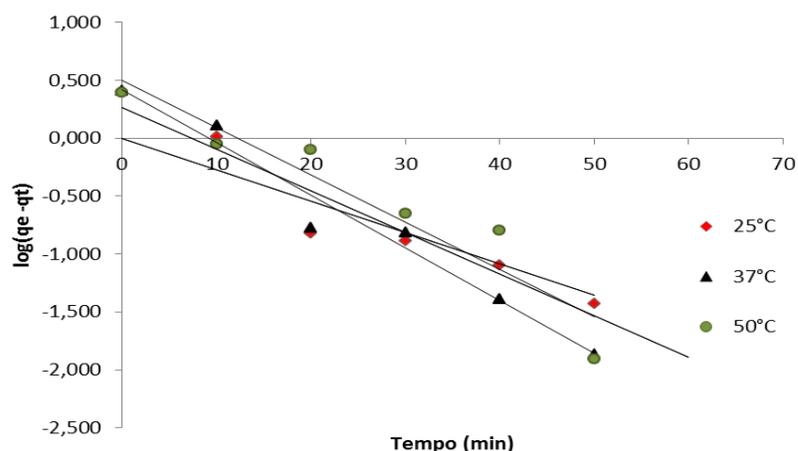


Figura 3.2 – Modelo pseudo - primeira ordem da adsorção da carga orgânica do efluente sintético

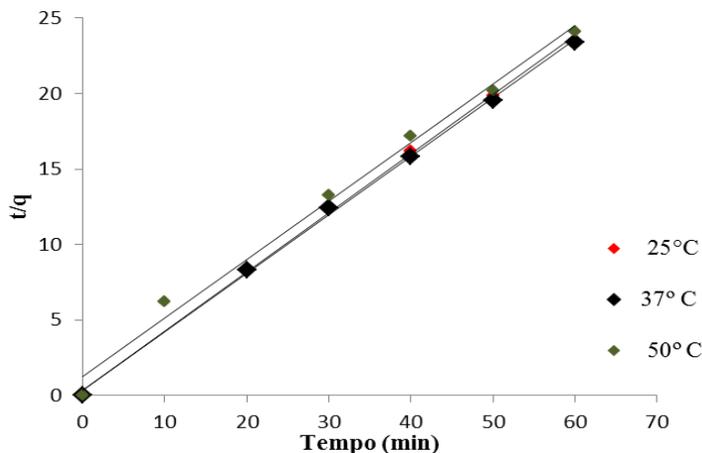


Figura 3.3 – Modelo pseudo - segunda ordem da adsorção da carga orgânica do efluente sintético

Os dois modelos apresentaram boas correlações para toda faixa de temperatura estudada, porém o modelo de pseudo segunda ordem revelou melhores ajustes, indicando ser o modelo que melhor explica a adsorção. Os parâmetros das regressões lineares determinados empregando os modelos cinéticos estão apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2. Os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo segunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais. De acordo com Ho e Mackay (2000) e Ho (2006) este modelo descreve bem o processos de adsorção química, envolvendo a troca ou a doação de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como forças covalentes e de troca iônica. No entanto Ho e Mackay (1998) sugerem que quando ambos os parâmetros (q_e e h) diminuem com o aumento da temperatura, pode estar ocorrendo à adsorção química e física. Sendo assim, há uma hipótese que a adsorção do carbono orgânico total, está sendo conduzida pelos dois mecanismos.

Tabela 3.1 – Parâmetros da regressão linear e as constants de velocidade determinado usando os modelos cinéticos de pseudo - primeira ordem

Temperatura (°C)	Equação	R	K
25	$y = -0,0359x + 0,2631$	0,9607	-0,0334
37	$y = -0,0455x + 0,4192$	0,9839	-0,048
50	$Y = -0,0408X + 0,5023$	0,9476	-0,111

Tabela 3.2 - Parâmetros dos modelos de pseudo- segunda ordem

Temperatura (°C)	q _e (mg.g ⁻¹)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	h (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹)	Equação	R
25	0,370	22,22	3,042	y = 0,392x + 0,3272	0,999
37	0,374	19,744	2,762	y = 0,3867x + 0,3621	0,9987
50	0,302	8,890	0,811	y = 0,3879x + 1,2334	0,9915

A água produzida real e o efluente sintético foram comparados, nas Figuras 3.4 e 3.5. Os experimentos conduzidos a uma temperatura fixa de 25°C, mostraram a semelhança na modelagem cinética de ambos os efluentes. Novamente a equação de pseudo segunda ordem revelou-se um melhor ajuste quando comparado com a equação de pseudo- primeira ordem (R próximo a 1).

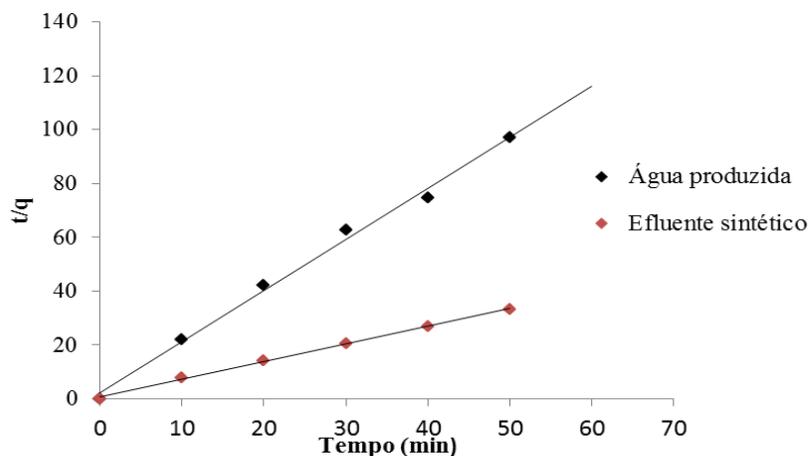


Figura 3.4 – Modelo pseudo 1º ordem para a água produzida real e o efluente sintético a T =25°C

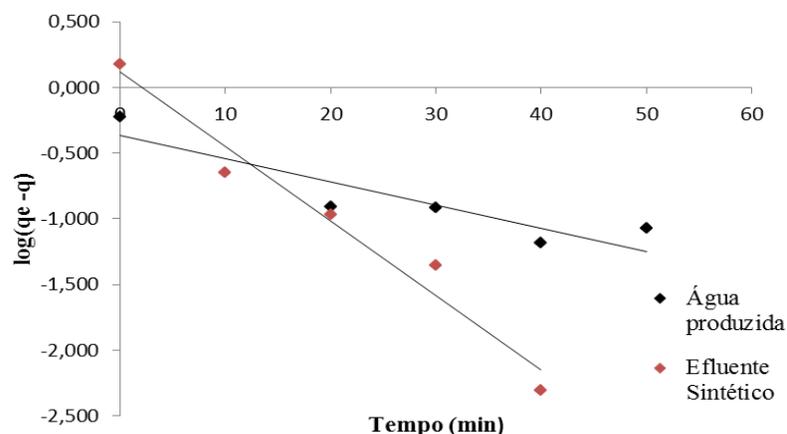


Figura 3.5 – Modelo pseudo - segunda ordem para água produzida real e o efluente sintético a T = 25°

3.2 Equilíbrio de adsorção

Os dados experimentais das isotermas foram ajustados com as equações de Langmuir e Freundlich. Na Tabela 3.3, estão apresentados os parâmetros obtidos pelos ajustes. Ambos os modelos apresentaram bons ajustes, porém o modelo de Langmuir apresentou correlação melhor, indicando que a adsorção que irá prevalecer é em monocamada.

Tabela 3.3 – Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir para o efluente sintético a $T=25^{\circ}\text{C}$

	qmáx mg/g	Kd	R
Parâmetros de Langmuir	0,405	-0,148	0,988
	n	k	R
Parâmetros de Freundlich	- 0,3622	$10^{2,96}$	0,955

4. CONCLUSÃO

Os resultados mostraram a excelente capacidade de adsorção do carvão ativado na adsorção do carbono orgânico tanto no efluente sintético quanto na água produzida real. Apesar dos dois modelos cinéticos (primeira e segunda ordem), apresentarem ajustes o modelo pseudo segunda ordem se mostrou melhor para ambos os efluentes e para toda variação de temperatura (25°C , 37°C e 50°C), no entanto a cinética para o efluente sintético foi mais eficiente nas temperaturas 25°C e 37°C . Os modelos de isotermas também apresentaram bons ajustes para Langmuir e Freundlich, no entanto, Langmuir prevaleceu indicando uma adsorção em monocamada.

5. REFERÊNCIAS

- Alhamed, Y. A, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. *Journal Hazardous Materials* , v.170, p. 763 – 770, 2009.
- Benkhedda, J; Jaubert, J, N; Barth. D; Perrin, L; Baily, M. Adsorption isotherms of *m*-xylene on activated carbon: measurements and correlation with different models, *J.Chem.Thermodynamics*, 32, 401-411, 2000.
- Claudino, Andréia. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado).
- Gomide, R. Operações Unitárias, Edição do autor, São Paulo, 1980.
- Ho, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 136, p. 681–689, 2006.

Ho, Y.S.; McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Eng Journal*, v. 70, p. 115-124, 1998.

Ho, Y.S.; McKay, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Res.*, v. 34(3), p. 735-42, 2000.

Lagergren, S; Ksver. *Vaterskapsakad. Handl*, v.24 (1898) p.1.

Laszló, K; Podloscielny, P; Dabrowsk, A. Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions. *Applied Surface Science*, v.252 p.5752 – 5762, 2005.

Lillo – Ródenas, M.A.; Fletcher, A.J.; Thomas, K.M.; Cazorla – Amorós, D.; Linares – Solano, A. Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. *Carbon*, v. 44 1 p.455–1463, Janeiro,2006.

Lorenc – Grabowska. E; Gryglewicz. G; Diez, M. A. Kinetics and equilibrium study of phenol adsorption on nitrogen – enriched activated carbons. *Fuel*, v. 114, p. 235 – 243, 2009.

MCKAY, G. Use of adsorbents for removal of pollutants from wastewater. Florida: CRC Press, 186 p. 1996.

Mariano, J.B. Impactos ambientais do refino de petróleo. 1 ed. - Rio de Janeiro: Interciência, 2005.

Maretto, M; Blonchi, F; Vignola, R; Canepari, S; Baric, M; Lazzone, R; Tagliabue, M; Papini, M, P. Microporous and mesoporous materials for the treatment of wastewater produced by petrochemical activities. *Journal of cleaner production*, v. 77, p. 22-34, 2014.

Neff, J; Sauer, T; Maciolek, N. Composition fate and effects of produced water discharges to nearshore marine Waters. *Produced water*. Plenum, New York, 1992.

Pei. J; Zhang, J, S. Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations, v. 45, p. 66 -76. 2012.

Roostei, N.; Tezel, F.H.; Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management* v.70 p.157–164, 2003.

Ruthven, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Wiley, 1984.

Veil, J. A; Puder, M. G; Elcock, D; Redweik, R. J. Jr. (2004), A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil Natural Gas, and Coal Bed Methane. U. S. Department of Energy - National Energy Technology Laboratory. Under Contract W-31-109-Eng-38.

Vegueria, S. F. J; Godoy, J. M; Miekeley, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced Waters from the “Bacia de Campos” Oil – field offshore platforms, Brazil of *Environmental Radioactivity*.v. 62, p. 29 – 38, 2002.