

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE A DIATOMITA E VERMICULITA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO VISANDO APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS

André Luís Novais Mota; Antônio Kennedy da Silveira Brito; Amyllys Layanny Fernandes Mota; Kalyanne Keyly Pereira Gomes; Regina Célia de Oliveira Brasil Delgado

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMIÁRIDO – UFRSA, andre.mota@ufersa.edu.br

Resumo: Um dos grandes problemas da indústria do petróleo é a água produzida, que é gerada em grande quantidade e tem um grande potencial poluidor. Muitos estudos são feitos visando encontrar novas formas de tratamento que sejam eficientes e financeiramente viáveis. Um método muito estudado é a adsorção, que usa diversos tipos de adsorvente e em especial as argilas. No presente trabalho, foi proposto executar um estudo de adsorção comparativo, usando a diatomita e a vermiculita como adsorventes, em banho finito. Um planejamento experimental foi aplicado para analisar duas variáveis do processo (o pH e a quantidade de adsorvente) e obter as melhores condições para remoção dos poluentes. Para facilitar o controle das características do efluente a ser tratado, foi usado um corante (reativo azul BF-5G), para avaliação das variáveis, pois controlar as mesmas com um efluente sintético de petróleo ou derivados é bastante complexo, e então, aplicar num efluente real. Foi observado para os dois adsorventes, que o pH da solução é a variável que mais influência no processo e seu aumento proporciona melhores resultados de remoção. O estudo mostrou que tanto a diatomita quanto a vermiculita podem ser considerados bons materiais adsorventes, atingindo porcentagens de remoção superiores a 80%, e que a diatomita ainda conseguiu ser mais eficiente na remoção dos contaminantes que a vermiculita.

Palavras-chave: Adsorção. Diatomita. Vermiculita

Introdução

Na indústria do petróleo, dentre diversas fontes poluidoras ao meio ambiente destacam-se os resíduos gerados na fase de produção do petróleo, em especial a água que é produzida junto com o petróleo. Esta chamada água de produção (ou água produzida), segundo Thomas (2001), alcança índices em relação ao petróleo de 50%, podendo chegar, até próximo de 100% no fim da vida econômica de um poço, característica típica dos chamados campos maduros (comum nos campos do estado do Rio Grande do Norte, estado do qual o presente trabalho foi elaborado).

A Resolução CONAMA n° 393/07, diz que o teor de óleo e graxas (TOG) da água de produção não pode exceder à concentração média mensal de (TOG) de até 29 mg/L. Para atender a legislação em vigor, normalmente, usa-se técnicas de tratamento convencionais, que empregam separadores água/óleo, hidrociclones e flotores. Alguns métodos de tratamentos alternativos vêm sendo estudados visando a redução

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

dos índices de emissões bem como buscando o reuso da água. Dentre estes métodos, o emprego de argilas como materiais adsorventes no processo de adsorção vem sendo bastante estudado.

No Brasil o principal destino dado à água produzida é o descarte no mar, ou a sua reinjeção no reservatório com o objetivo de pressurizar o mesmo e aumentar a sua capacidade produtiva, o reuso da água oleosa ainda está sendo estudado, mas poderá ser outra forma de destino (MORAIS, 2015). A escolha do tipo de tratamento ao qual a água oleosa será submetida depende de fatores geográficos, da legislação em vigor, da viabilidade técnica e do custo e da disponibilidade de infraestrutura e equipamentos (MOTTA et al, 2013).

Um método que vem sendo muito estudado no tratamento de águas oleosas é a adsorção, que usa diversos tipos de adsorvente e em especial as argilas. Pode-se descrever a adsorção como um fenômeno onde os componentes de uma fase gasosa ou líquida são de forma seletiva transferidos para a superfície de um adsorvente sólido (ABREU, 1999 apud COSTA, 2006). Segundo Curbelo (2002) os principais elementos da adsorção são, o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície, onde o sólido no qual ocorre o fenômeno de adsorção é chamado de adsorvente, o fluido que está em contato com o adsorvente é o adsorvivo e a fase constituída pelos componentes retidos no adsorvente são intituladas de adsorbato.

O presente trabalho tem como objetivo analisar o poder de remoção do corante reativo azul BF-5G (como objeto de avaliação da diatomita e vermiculita, para emprego em água produzida), usando como adsorventes a diatomita e a vermiculita (materiais de baixo custo e de fácil aquisição na região, a fim de comparação), em banho finito. Foi aplicado um planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, tendo como variáveis a razão entre a massa do adsorvente e o volume de efluente a ser tratada e o pH do efluente, para obtenção das condições ótimas do processo.

Metodologia

O desenvolvimento do procedimento experimental consistiu das seguintes etapas, em sequência: *definição do planejamento experimental; preparo da solução mãe com corante azul BF-5G (1000 ppm); diluição da solução mãe para obtenção da curva de calibração (10, 20, 30, 40 e 50 ppm); diluição da solução mãe em soluções com concentrações pré-definidas dos adsorventes (diatomita e vermiculita); ajuste de*

pH (com NaOH e HNO₃); ensaio no banho finito (temperatura a 30°C, rotação a 150 rpm, tempo de 22 h); filtração e centrifugação; obtenção das concentrações após o tempo de equilíbrio; determinação do percentual de remoção.

O Efluente empregado foi preparado em laboratório com condições pré-determinadas com um corante reativo azul BF-5G. Este corante foi escolhido devido as suas condições serem fáceis de controlar e analisar, ao contrário de um efluente sintético de petróleo, que apresenta uma variabilidade muito grande de suas características, uma vez que nessa etapa do projeto (ainda em desenvolvimento) tem como o foco na otimização das condições de operação do processo de adsorção e no comparativo entre os dois materiais adsorventes.

Análise Espectrofotométrica

As substâncias obtidas foram analisadas por espectrofotometria na região do visível a 615 nm. A curva de calibração foi obtida com as 5 soluções de concentrações de 10 a 50 mg/L. A Equação 1 foi usada para calcular o percentual de remoção nas diferentes condições e adsorventes estudados (onde: C₀ e C são a concentração inicial e final do corante, em mg/L, respectivamente):

$$\% \text{ Remoção} = [(C_0 - C) / C_0] * 100 \quad (1)$$

Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental fatorial 2² ampliado em estrela para estudo de duas variáveis: x₁, sendo a quantidade de adsorvente (razão massa de adsorvente/50mL de solução) e x₂, o pH. Os valores dos níveis codificados do planejamento experimental para as variáveis x₁ e x₂, estão apresentados na Tabela 1. Foram realizados 11 experimentos com a combinação destas variáveis, sendo três repetições no ponto 0.

Tabela 1 - Valores das Variáveis codificadas.

Variáveis	Variável codificada	Níveis				
		-1	0	+1	-1,41	+1,41
m _{adsorvente} (g)/50ml de solução	x ₁	0,5	1,0	1,5	0,29	1,71
pH	x ₂	2,22	3,65	5,00	1,4	5,80

Resultados e Discussão

Resultados de remoção do corante azul BF-5G usando a Diatomita como adsorvente

Os resultados obtidos em percentagem de remoção, usando o banho finito e a diatomita como adsorvente para cada condição experimental do planejamento experimental estão apresentados na Tabela 2. O valor máximo de adsorção do corante BF-5G no ensaio 2, onde foi usado 1,5 g massa de adsorvente para 50 mL de solução de corante com um pH 2,22.

Tabela 2 - Valores do percentual de remoção da Diatomita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.

Ensaio	x_1	x_2	% Remoção
1	-1	-1	82,79
2	+1	-1	97,72
3	-1	+1	42,79
4	+1	+1	64,67
5	0	0	62,79
6	0	0	62,64
7	0	0	61,69
8	-1,41	0	54,06
9	0	+1,41	75,37
10	+1,41	0	60,25
11	0	-1,41	91,24

A partir dos dados do planejamento experimental, mostrado na Tabela 2, foi possível gerar um modelo matemático que relaciona a percentagem de remoção com os dois fatores analisados, conforme a Equação 2 a seguir.

$$\% \text{Remoção} = 62,3706 + 5,6966x_1 - 11,9369x_2 - 2,1678x_1x_2 + 10,9072x_1^2 + 1,7370x_1x_2 \quad (2)$$

A Figura 1 apresenta o gráfico da superfície de resposta, criado a partir deste modelo estatístico (Equação 2). A superfície de resposta e as curvas de nível nos permite analisar, de uma forma mais geral, a influência que a razão entre massa de adsorvente por 50 mL de solução e o pH da solução tem sobre a percentagem de remoção.

A porcentagem de remoção de corante aumenta significativamente com a redução do pH da solução. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,5 e 1,0. Com relação a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução nota-se um aumento de forma menos acentuada com o aumento da razão quando comparada com a influência do pH. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,4 e 0,8.

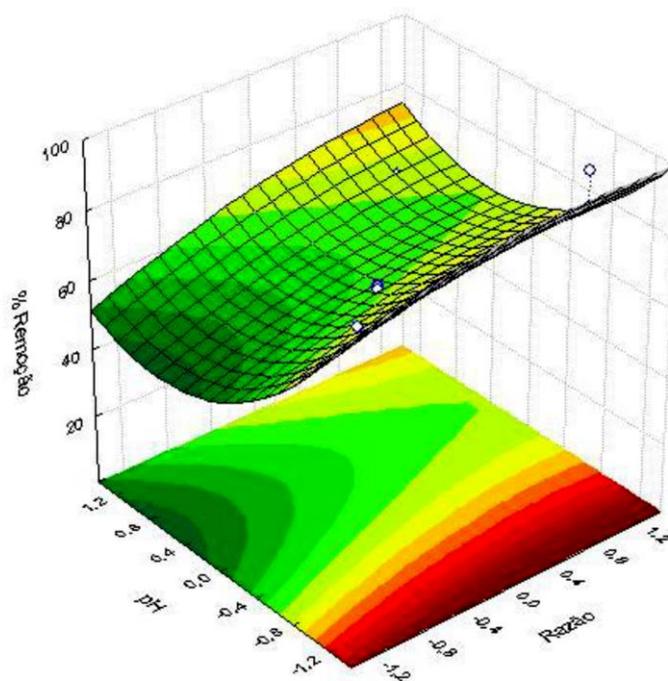


Figura 1 - Gráfico da Superfície de Resposta para o percentual de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Diatomita.

A porcentagem de remoção de corante aumenta significativamente com a redução do pH da solução. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,5 e 1,0. Com relação a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução nota-se um aumento de forma menos acentuada com o aumento da razão quando comparada com a influência do pH. Os pontos que apresentaram menor porcentagem de remoção de corante foram em valores de pH entre 0,4 e 0,8.

O modelo apresentou um coeficiente de determinação satisfatório, com $R^2 = 0,8417$. Pela análise estatística (a partir da regressão dos dados), o modelo apresentou-se como significativo, não preditivo e sem falta de ajuste, podendo ser usado.

Resultados de remoção do corante azul BF-5G usando a vermiculita como adsorvente

Na Tabela 3 estão apresentadas as porcentagens de remoção do corante Azul BF5G por meio do processo de banho finito usando a vermiculita como adsorvente empregando o planejamento experimental fatorial ampliado em estrela, sendo x_1 a razão da massa de adsorvente/50mL de solução e x_2 o pH, além da variável resposta, o percentual de remoção.

Do comparativo direto destes experimentos, o melhor resultado apresentado foi obtido com o nível máximo (+1) de vermiculita utilizado (1,5 g/50mL de solução) e o nível mínimo (-1) de pH (2,2), obtendo um valor de remoção de 84,48%.

Tabela 3 - Valores do percentual de remoção da vermiculita, para o planejamento experimental ampliado em estrela.

Ensaio	x_1	x_2	% Remoção
1	-1	-1	67,20
2	+1	-1	84,48
3	-1	+1	15,00
4	+1	+1	35,56
5	0	0	38,38
6	0	0	38,66
7	0	0	36,42
8	-1,41	0	19,41
9	0	+1,41	30,96
10	+1,41	0	44,01
11	0	-1,41	74,71

A partir dos dados da Tabela 3, foi determinado o modelo matemático (Equação 3).

$$\% \text{Remoção} = 37,8187 + 9,0788x_1 - 20,3758x_2 - 0,9833x_1^2 + 9,5802x_2^2 + 0,8215x_1x_2 \quad (3)$$

O modelo apresentou um coeficiente de determinação satisfatório, com o $R^2 = 0,9322$.

O modelo apresentou-se como significativo, não preditivo e não apresentou falta de ajuste.

A superfície de resposta do modelo estatístico, Figura 4, mostrou que as melhores porcentagens de remoção foram para pHs baixos. O aumento da razão entre a massa de adsorvente e 50 mL de solução também aumentou as porcentagens de remoção, porém de forma menos acentuada que o pH.

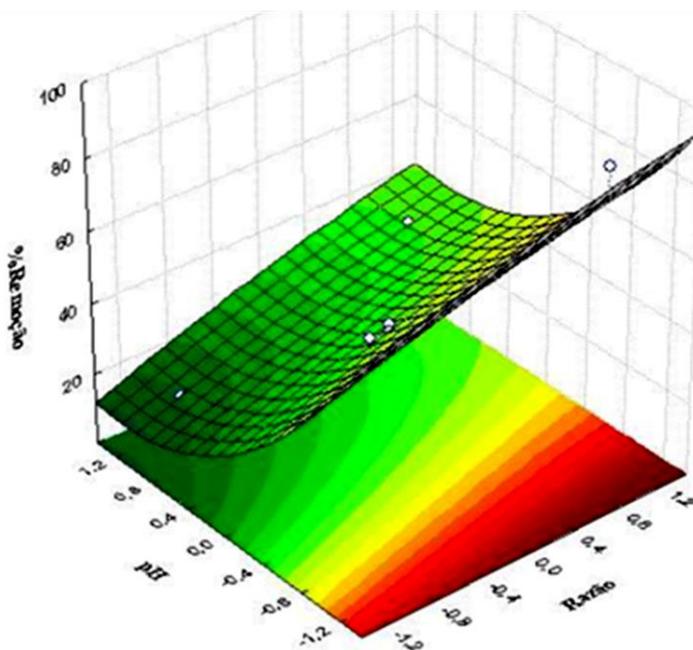


Figura 2 - Gráfico da Superfície de Resposta para o percentual de remoção do Corante Azul BF-5G, usando a Vermiculita.

Comparação dos Resultados Obtidos da Diatomita e da Vermiculita

À fim de comparar a capacidade de remoção entre os dois materiais adsorventes usados, a Figura 3 apresentou um gráfico comparativo da porcentagem de remoção da vermiculita e a diatomita, feita para as mesmas condições de ensaio.

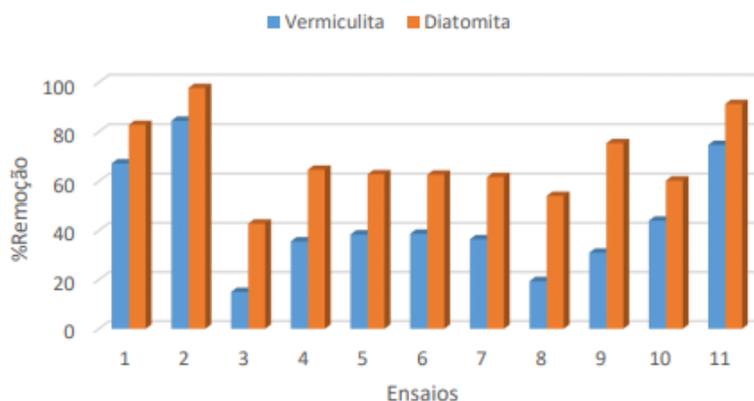


Figura 3 – Gráfico da Porcentagem de Remoção por Ensaio, Vermiculita/Diatomita.

Como pode ser observado no gráfico, em todos os ensaios realizados a diatomita obteve maior capacidade de remoção que a vermiculita. A exemplo, no primeiro ensaio a diatomita removeu um pouco mais de 80%, usando 0,5 g de massa para 50 mL de solução a um pH de 2,22, já a vermiculita no segundo ensaio apresentou uma remoção um pouco acima de 80%, usando uma massa de 1,5 g para 50 mL de solução a um pH também de 2,22. Dessa forma, a vermiculita para as mesmas condições de pH, necessitou do triplo de massa da diatomita para ter a mesma capacidade de remoção.

Conclusões

Para os ensaios feitos com diatomita, o modelo mostrou-se ajustado e significativo, pois explicou 84,17% da variação total das respostas. Foi verificado que a porcentagem de remoção de corante aumenta significativamente com a redução do pH da solução. No que diz respeito a razão entre a massa de adsorvente por 50 ml de solução, o crescimento dessa variável, aumenta a porcentagem de remoção de forma menos acentuada que o pH. A máxima remoção do corante reativo Azul BF-5G foi de 97,72% e a remoção mínima foi de 42,79%. O modelo estatístico se ajustou bem aos dados, podendo empregado. A diatomita mostrou ser um bom adsorvente, pois teve uma boa capacidade de remoção além de ser relativamente barata e encontrada em abundância na natureza.

Nos experimentos usando a vermiculita como adsorvente o modelo também foi significativo, explicando 93,22% das variáveis dependentes. As melhores porcentagens de remoção foram para pHs baixos. Com relação a razão entre a massa de adsorvente e 50 mL de solução, quando houve aumento dessa razão a porcentagem de remoção também aumentou (valores mais significativos que para a diatomita), mas de forma menos expressiva comparada a diminuição do pH. A remoção máxima foi de 84,48% e a mínima de 15,00%. Com relação à análise estatística, apresentou valores ainda melhores qualitativamente que a diatomita. Por fim a vermiculita também se mostrou promissora na remoção do corante, além de ser relativamente barata e também apresentar-se em abundância na natureza.

Como visto os dois materiais adsorventes apresentaram-se promissores, tendo a diatomita apresentado valores de remoção maiores que a vermiculita, o objetivo do trabalho foi alcançado que era poder encontrar os pontos ótimos de operação, futuramente pretende-se testar essas condições para adsorção de um efluente oleoso.

Referências

COSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - **CONAMA. Resolução nº 393**, de 08 de agosto de 2007.

COSTA, S. A. ESTUDO DE PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO. 2006. 34 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia do Processamento Químico do Petróleo, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

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) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

MORAIS, D. R. P. Utilização de turfa e vermiculita hidrofobizadas como adsorventes de hidrocarbonetos em água produzida sintética Mossoró-RN 2015. 2015. 41 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro de Engenharias, Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2015.

MOTTA, A. R. P. et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. Eng Sanit Ambient, Salvador, v. 18, n. 1, p.15-26, mar. 2013.

THOMAS, J. E. et al. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 2001.