

## **II-230 - AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS AROMÁTICOS PRESENTES EM ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO EM CARVÃO ATIVADO EM PÓ**

**Juacyara Carbonelli Campos**

D.Sc. em Engenharia Química – Tecnologia Ambiental – PEQ/COPPE/UFRJ. Engenharia Química/UFRJ. Professora Associada do Departamento de Processos Inorgânicos da Escola de Química /UFRJ.

**Carla Sant'Anna de Oliveira**

Doutorando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Athos da Silveira Ramos nº 149, Bloco E, sala E 206 – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21941-909 e-mail: juacyara@eq.ufrj.br.

### **RESUMO**

Efluentes industriais com elevadas concentrações de sais e compostos orgânicos recalcitrantes são produzidos principalmente na indústria de petróleo, destacando-se como a maior produtora de efluentes salinos, possuindo concentrações de sais que ultrapassam a concentração da água do mar. Além de elevada salinidade as águas de produção apresentam compostos orgânicos tóxicos (cresóis, bisfenol, clorofenol), alguns biodegradáveis (fenóis, naftaleno), já outros mais recalcitrantes ou persistentes (haloalcanos). Desta forma, é importante o desenvolvimento de metodologias que possibilitem o tratamento aduado destes efluentes. A utilização de carvão ativado como adsorvente destes compostos que não são degradáveis por outros métodos.

Assim, o presente trabalho relata um estudo realizado para avaliar a capacidade de adsorção do carvão em relação aos compostos mais recalcitrantes da água de produção de petróleo que são Fenantreno, Naftaleno, Acenaftaleno e Bifenil.

Os experimentos realizados indicaram resultados promissores, onde o carvão conseguiu remover em mais de 95% de todos os compostos estudados, com um tempo de equilíbrio de adsorção de 30 minutos aproximadamente. Podendo-se também avaliar que a variação na concentração de carvão não influenciou significativamente o processo de adsorção.

**PALAVRAS-CHAVE:** Água de produção, compostos orgânicos aromáticos, adsorção.

### **INTRODUÇÃO TEÓRICA**

A ação antropogênica, por exemplo, a exploração dos recursos provenientes do petróleo, ou ainda por compostos gerados a partir de fenômenos naturais que não sofrem oxidação espontânea contribuem para a poluição das águas, solo e ar. As características destas águas residuárias estão relacionadas com a sua matéria-prima de origem, modo de produção, o processamento físico-químico empregado, intensidade de produção e modo de gestão aplicados.

A água extraída junto com o petróleo nos poços é conhecida como águas de produção. As águas de produção apresentam uma composição bastante complexa podendo ser observadas substâncias como sais orgânicos, óleos e graxas, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, metais, e como podemos observar nos dados apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1- Composição e propriedades físicas da água produzida. (Fonte: Weschenfelder, 2015).**

| Parâmetro                     | Valor Mínimo | Valor Máximo |
|-------------------------------|--------------|--------------|
| Carbono Orgânico Total (mg/L) | 0            | 1500         |
| Nitrogênio Amoniacal (mg/L)   | 10           | 300          |
| Fenóis (mg/L)                 | 0,009        | 23           |
| Cloretos (mg/L)               | 80           | 200.000      |
| Ácidos Graxos Voláteis (mg/L) | 2            | 4.900        |
| pH                            | 4,3          | 10           |

Devida à composição complexa da água produzida de petróleo pode-se apresentar uma elevada toxicidade a este tipo de efluente, que provocaria grandes impactos ambientais com o seu descarte in natura (OLIVEIRA, 2005). A toxicidade na água de produção pode estar relacionada com a presença de três componentes: presença de metais pesados; compostos orgânicos complexos; compostos iônicos, responsáveis pela salinidade do efluente (STROMGREN et al., 1995).

Buscando soluções mais viáveis e benéficas às atividades desta indústria, diversos estudos têm sido realizados com processos como coagulação/floculação, processos oxidativos avançados e tratamento biológico (AZEVEDO et al, 2004; ÇAKMAKCI et al, 2008). Por esses diversos estudos foi observado que estes processos utilizados isoladamente normalmente são ineficazes para tratar as águas de produção, tendo-se, assim, a necessidade de combinação entre duas ou mais técnicas de tratamento para se obter um tratamento eficaz (BORGES, 2009).

Um processo que pode ser interessante é a adsorção em carvão ativado para remoção de compostos orgânicos complexos. O carvão ativado é um material carbonáceo adsorvente e poroso com uma área superficial interna entre 80m<sup>2</sup> e 1200m<sup>2</sup>, podendo ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos (como madeira, sementes, endorcapo de coco e nozes e outros) (ROCHA, 2006).

Para poder determinar a capacidade adsorptiva do carvão ativado para um determinado contaminante, pode-se utilizar os cálculos de isotermas de adsorção realizados em testes de batelada (MACHADO, 2010). Pode-se descrever o ensaio de isoterma como a relação entre a razão da quantidade de adsorvato por unidade de adsorvente ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $C_e$ ) na solução, isso realizando os ensaios sob temperatura constante (CIOLA, 1981).

Segundo Masschelein (1992), a maioria dos carvões apresentam valores de  $1/n$  entre 0,3 e 0,7, e assim descrevendo que substâncias com valores de  $n$  menor do que 1,0 ou  $1/n$  maior do 1,0 tem menor eficiência de adsorção.

Eckenfelder (1999) cita que para ensaios de adsorção de efluentes industriais e descrição deste fenômeno é mais utilizado a isoterma de Freundlich. A adsorção pode ser diminuída para cada composto em individual quando tem-se uma solução com vários compostos, isto pode ocorrer pela competição entre os adsorvatos pelo adsorvente, sendo o tamanho das moléculas, sua afinidade de adsorção e concentração, fatores que influenciam nesta competição (ECKENFELDER, 1999 e METCALF & EDDY, 2003).

A adsorção está diretamente envolvida na transferência de massa e difusão do adsorvato pelos poros do adsorvente, o que influencia na velocidade de adsorção e assim também sendo influência direta na cinética de adsorção da substância estudada. Pode-se utilizar de diversos modelos como de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, dentre outros que podem ser aplicados para a cinética de adsorção do carvão ativado (SCHENEIDER, 2008).

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a capacidade de adsorção do carvão em relação aos compostos mais recalcitrantes da água de produção de petróleo que são Fenantreno, Naftaleno, Acenaftaleno e Bifenil.

## **METODOLOGIA**

O trabalho tem como etapas o levantamento de metodologia analítica para caracterizar os compostos orgânicos aromáticos utilizados no processo de adsorção e estudos de adsorção envolvendo a cinética de adsorção de poluentes.

O tempo de contato para que o equilíbrio de adsorção seja atingido é de grande interesse, sendo necessária o contato do carvão com o adsorvente durante diferentes tempos para que possa ser avaliado este tempo de equilíbrio. Os ensaios serão feitos para um carvão de origem nacional. Com os resultados da cinética de adsorção, diferentes modelos cinéticos de adsorção foram avaliados para ajustes aos dados experimentais.

Foram escolhidos alguns compostos orgânicos complexos encontrados na água de produção de petróleo conforme relatado por Brookes (2005). Os ensaios de isotermas serão realizados para as substâncias e respectivas concentrações encontradas na Tabela 2.

**Tabela 2 - Substâncias a serem utilizadas nos ensaios de isotermas. (Fonte: Brookes, 2005).**

| Substâncias  | Concentração |
|--------------|--------------|
| Bifenil      | 3,0 mg/L     |
| Fenantreno   | 10,0 mg/L    |
| Acenaftaleno | 3,0 mg/L     |
| Naftaleno    | 10,0 mg/L    |

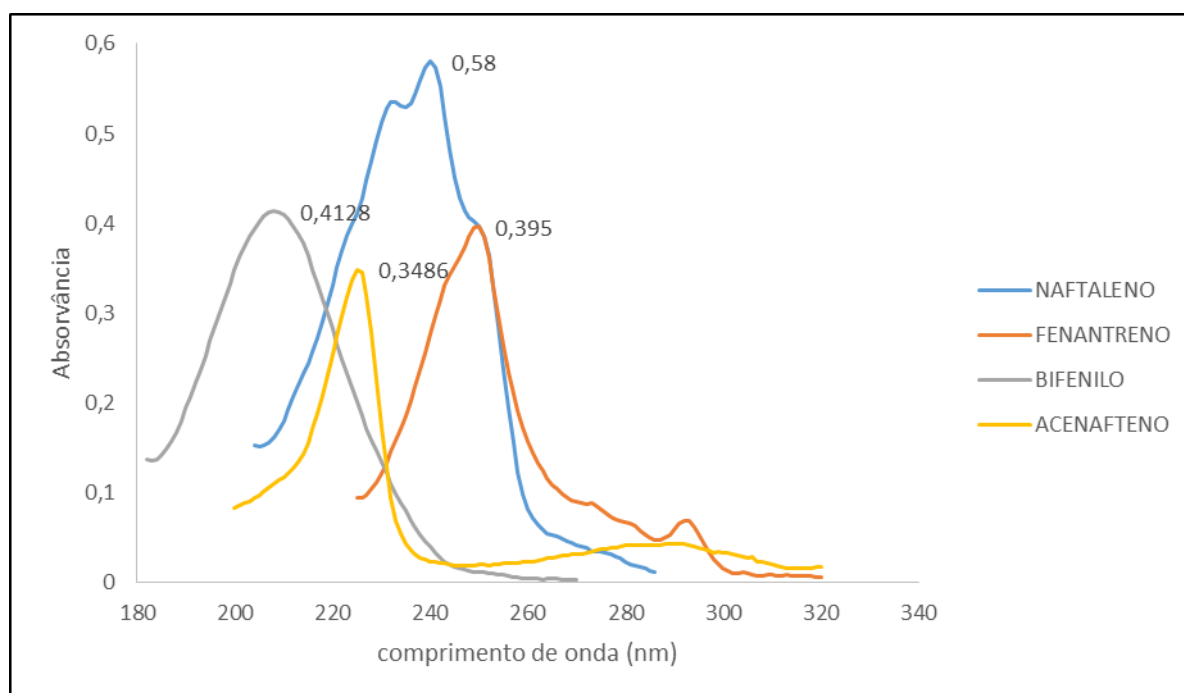
Para cada substância da Tabela 2, foi realizada uma varredura em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800, dentro da faixa entre 190nm e 1000nm, para determinar o comprimento de onda que resultasse em maior absorvância, para que se pudesse fazer leitura de diferentes concentrações, e assim, poder quantificá-las. Então para avaliar a adsorção das substâncias pelo carvão foi produzida uma curva-padrão, que nos permite a quantificação da substância na solução a partir da relação estabelecida entre a absorvância e a concentração do composto, para cada uma das substâncias listadas na Tabela 2.

Os testes de isotermas constam na exposição da solução com a substância de interesse de adsorção ao carvão ativado por um determinado tempo. Foram explorados diferentes tempos e concentrações de carvão para obtermos o tempo de equilíbrio da reação, onde a adsorção e a dessorção pelo carvão ativado se tornar constante, assim mantendo a concentração presente na solução constante. Após a determinação deste tempo de equilíbrio foram analisados os dados para obter-se o tempo e concentração de carvão ótima para adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Primeira Etapa: Análise dos Padrões de Espectrometria dos Compostos Orgânicos

A Figura 1 apresenta os resultados de varredura dos diferentes compostos orgânicos avaliados e a Tabela 3 apresenta os comprimentos de onda ótimo e as respectivas absorvâncias para os diferentes compostos.

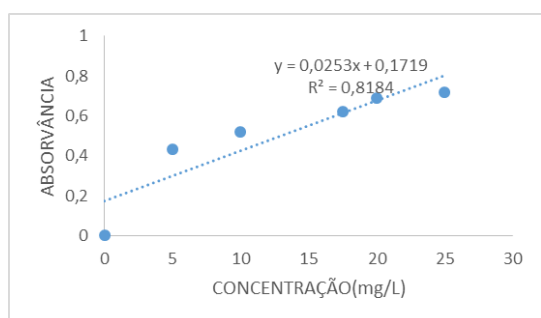


**Figura 1: Varredura UV e visível do naftaleno, fenantreno, bifenilo e acenafteno.**

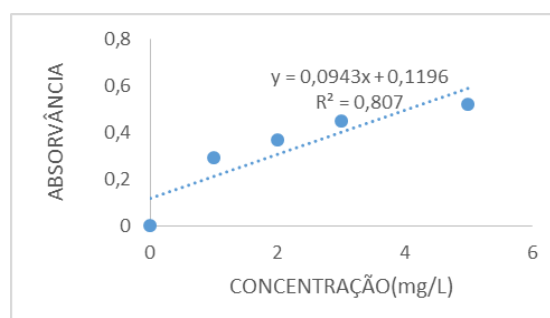
**Tabela 3 – Comprimentos de onda de e valores de absorvância obtidos através da varredura.**

| Substâncias  | ABSORVÂNCIA | COMPRIMENTO DE ONDA (nm) |
|--------------|-------------|--------------------------|
| bifenilo     | 0,4128      | 195                      |
| fenantreno   | 0,3967      | 254                      |
| acenaftaleno | 0,3486      | 225                      |
| Naftaleno    | 0,58        | 217                      |

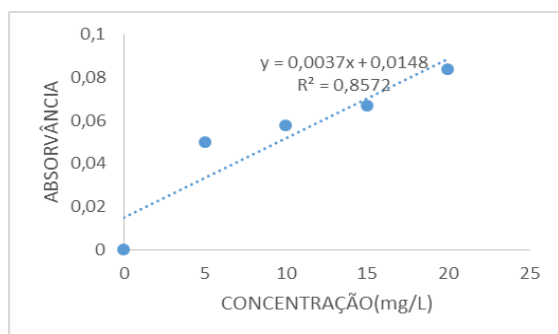
As Figuras 2, 3, 4 e 5 apresenta os resultados de curva-padrão dos compostos orgânicos, Naftaleno, Fenantreno, Acenaftaleno e Bifenilo respectivamente, avaliado em relação a absorvâncias para os diferentes compostos.



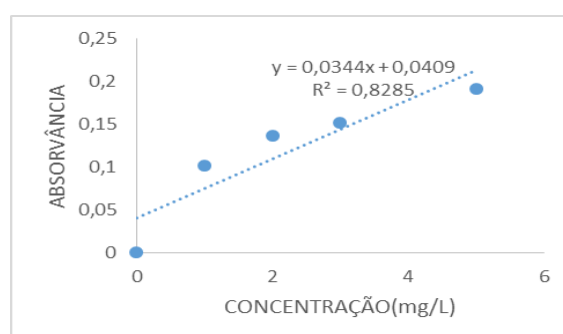
**Figura 2: Curva-padrão Naftaleno para absorvância de 217nm.**



**Figura 4: Curva-padrão Acenaftaleno para absorvância de 225nm.**



**Figura 3: Curva-padrão Fenantreno para absorvância de 254nm.**



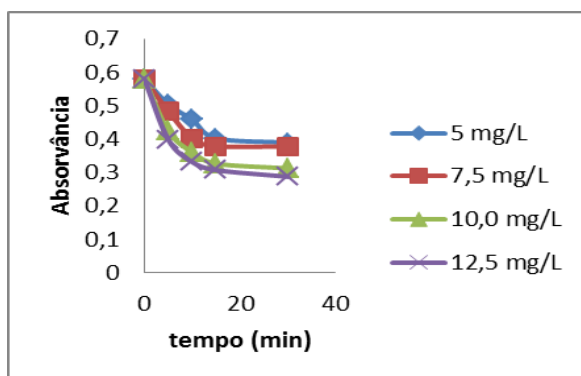
**Figura 5: Curva-padrão Bifenilo para absorvância de 195nm.**

Os resultados obtidos permitiram que a metodologia de medição das substâncias orgânicas por espectrometria fosse possível e de maneira rápida. Como durante a adsorção, não há reação química, ou seja, não há presença de produtos de degradação e intermediários, a metodologia utilizando absorvância em UV foi possível. Ressalta-se que os resultados obtidos estão de acordo com os do trabalho de Cotta (2008).

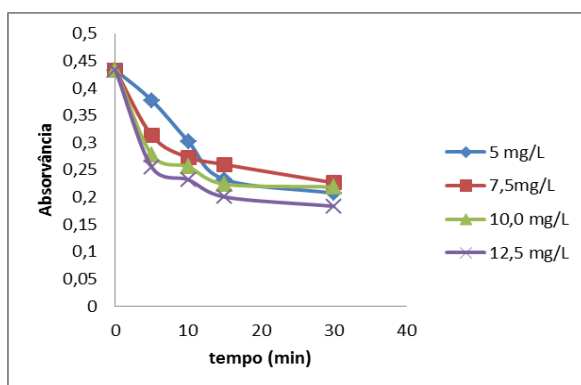
### Segunda Etapa: Adsorção dos Compostos e Ensaio Cinético

Com os resultados da primeira etapa, desenvolvendo método de leitura dos compostos estudados, foi possível avaliar a adsorção destes pelo carvão ativado.

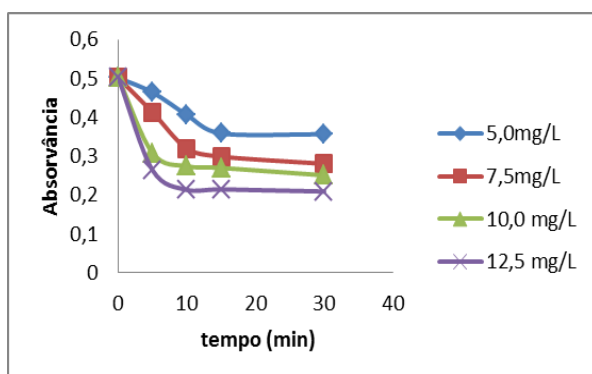
As Figuras 6, 7, 8 e 9 e a Tabela 4 apresentam os resultados de adsorção do carvão ativado dos compostos orgânicos, Naftaleno, Fenantreno, Acenaftaleno e Bifenilo respectivamente, avaliado em relação a absorvâncias para os diferentes compostos ao decorrer do tempo.



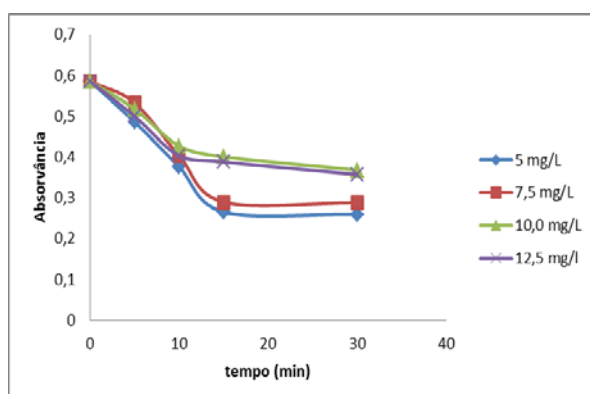
**Figura 6:** Curva de adsorção do Fenantreno pelo carvão ativado para as concentrações de 5,0, 7,5, 10 e 12,5 mg/L.



**Figura 7:** Curva de adsorção do Naftaleno pelo carvão ativado para as concentrações de 5,0, 7,5, 10 e 12,5 mg/L.



**Figura 8:** Curva de adsorção do Acenaftaleno pelo carvão ativado para as concentrações de 5,0, 7,5, 10 e 12,5 mg/L.



**Figura 9: Curva de adsorção do Bifenil pelo carvão ativado para as concentrações de 5,0, 7,5, 10 e 12,5 mg/L.**

**Tabela 4: Resultados de adsorção dos compostos estudados para as diferentes concentrações de carvão ativado após 30 min de ensaio.**

| <i>Composto</i> | <i>Concentração inicial (mg/L)</i> | <i>Concentração final (mg/L) para 5,0 mg/L de carvão</i> | <i>Concentração final (mg/L) para 7,5 mg/L de carvão</i> | <i>Concentração final (mg/L) para 10,0 mg/L de carvão</i> | <i>Concentração final (mg/L) para 12,5 mg/L de carvão</i> |
|-----------------|------------------------------------|--|--|---|---|
| Fenantreno      | 10,0                               | 0,016  | 0,016  | 0,0159  | 0,0158  |
| Naftaleno       | 10,0                               | 0,177  | 0,177  | 0,177   | 0,176   |
| Acenaftaleno    | 3,0                                | 0,053  | 0,050  | 0,049   | 0,048   |
| Bifenil         | 3,0                                | 0,049  | 0,050  | 0,053   | 0,053   |

As cinéticas de adsorção são usualmente desenvolvidas baseadas nos modelos de pseudoprimeira-ordem (Lagergren, 1898) e de pseudo-segunda-ordem (Ho et al., 1996) para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorbato.

Desta forma, a equação linear de pseudo-primeira ordem (1) e de pseudo-segunda ordem (2) são:

$$\log_{10} (q_e - q) = \log_{10} q_e - k_1 t / 2,303 \quad (1)$$

$$1 / qt = 1 / K_s q_e^2 + 1 / q_e \quad (2)$$

De acordo com Machado (2016), o melhor modelo cinético para adsorção do carvão para compostos aromáticos como os estudados foram os modelos de pseudo-primeira ordem.

Neste caso de estudo, o modelo cinético que melhor se enquadrou melhor foi a cinética de pseudo-primeira ordem, como demonstrado na Figura 5.

**Tabela 5: Resultados da cinética de pseudo-primeira ordem para os compostos analisados**

| Composto     | <i>Pseudo-primeira ordem</i> |                |
|--------------|------------------------------|----------------|
|              | K                            | R <sup>2</sup> |
| Fenantreno   | 0,1846                       | 0,8184         |
| Naftaleno    | 0,2094                       | 0,807          |
| Acenaftaleno | 0,2097                       | 0,8572         |
| Bifenil      | 0,210                        | 0,8285         |

## CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho realizado pode-se observar que o carvão ativado tem uma eficiência acima de 95% para remoção dos compostos Fenantreno, Naftaleno, Acenaftaleno, Bifenil. A concentração de carvão de 5,0 mg/L pode ser uma boa alternativa para a viabilização deste método, visto que não há diferença significativa de remoção para as demais concentrações testadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CIOLA, R. Fundamentos da catálise, 1ª edição, Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, SP, 1981.
2. ECKENFELDER, W. W. J. Industrial Water Pollution Control, Third Edition, The McGraw-Hill Series In Water Resources And Environmental Engineering, 1999.
3. HILSDORF, J. W. Tratabilidade de águas residuárias de indústrias petroquímicas - estudo de caso. USP, São Paulo, 2008.
4. LEFEBVRE, O. and MOLETTA, R. Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: A literature review. Water Research v. 40, p. 3671-3682, 2006.
5. MACHADO, C. R. A. 120f. Avaliação Do Processo De Lodos Ativados Combinado Com Carvão Ativado Em Pó No Tratamento De Efluente De Refinaria De Petróleo. Dissertação De Mestrado. Escola De Química - UFRJ 2010.
6. MACHADO, C. R. A. Estudo Dos Mecanismos Atuantes No Tratamento De Efluentes Pelo Processo De Lodos Ativados Combinado Com Carvão Ativado. Tese De Doutorado. Escola De Química - UFRJ 2016.
7. MASSCHELEIN, W.J. Adsorption In: Unit Processes in Drinking Water Treatment. Serie Environmental Science and Pollution Control, v.3, pp. 321-363. Dekker, Nova York, EUA. 1992.
8. Metcalf & Eddy, Wastewater Engineering: Treatment And Reuse, 4ª. Ed, Tchobanoglous, G., Burton, F L., Stensel, D. Metcalf E Eddy, Inc., McGraw Hill, 1819 P., 2003.
9. OLIVEIRA, E.P., SANTELLI, R.E., CASSELA, R.J., 2005, "Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry x-ray fluorescence using Ir-W permanent modifier combined with hydrofluoric acid", Analytica Chimica Acta, v. 545, pp. 85-91.
10. SANTOS, M. O. Indústria de Petróleo e seus Impactos Ambientais: O Caso da Bacia de Campos. Tese de M.Sc., PPE/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
11. WESCHENFELDER, S. E, 2013. APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CERÂMICAS PARA O TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA EM UNIDADES MARÍTIMAS DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO. Tese de Doutorado, Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.