

USO DE PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL NA OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO COM TURFA PARA REMOÇÃO DA TURBIDEZ DE EFLUENTE OLEOSO

Andrea Francisca Fernandes Barbosa; Francisco Igor da Costa Freire; André Luis Novais Mota; Kalyanne Keyly Pereira Gomes; Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado

Universidade Federal Rural do Semi-Árido, andrea.barbosa@ufersa.edu.br; regina.brasil@ufersa.edu.br

Resumo

A água produzida é obtida de um poço de petróleo, quando ocorre produção de água conata ou de água de injeção juntamente com o óleo. Devido à sua composição físico-química e seu alto poder de contaminação, este efluente representa risco ao meio ambiente, seja pela contaminação do solo ou aquíferos, podendo ainda ocasionar incrustações e corrosão em tubulações, devido aos sais presentes. Diante disso, uma série de medidas devem ser tomadas para contornar esta problemática. Uma das principais preocupações é a remoção do óleo disperso na água. A adsorção, atualmente, vem sendo bastante estudada para este fim. Estudos recentes concentram-se em encontrar adsorventes economicamente viáveis e que apresentem eficácia satisfatória no processo de adsorção. Em contribuição, o presente trabalho se propôs a analisar a eficiência da turfa na remoção de turbidez de efluente oleoso. Aplicando um planejamento experimental, ampliado em estrela, e utilizando o sistema de banho finito para obtenção de dados, verificou-se a influência de duas variáveis, pH e massa de adsorvente, sobre a porcentagem de remoção de turbidez de um efluente sintético que simula a água produzida em poços de petróleo. A turfa apresentou bons resultados na remoção de turbidez do efluente produzido. As condições ótimas de operação foram determinadas com 2,79 gramas de turfa e um pH igual a 5,44.

Palavras-chave: Adsorção, Efluente oleoso, Turfa.

Introdução

Durante o processo de produção de um poço de petróleo, quando o óleo é recuperado do reservatório, ocorre também a produção de água. Essa água produzida apresenta uma mistura complexa de compostos químicos, orgânicos e inorgânicos destacando-se a presença de sais, partículas de óleo em suspensão e dissolvidos, metais pesados, ácidos e sólidos suspensos. Devido ao seu alto poder de contaminação, a mesma representa risco ao meio ambiente, seja pela contaminação do solo ou de aquíferos, podendo também ocasionar incrustações e corrosão em tubulações, devido aos sais presentes.

Independentemente do destino dado à água produzida, é necessário que a mesma seja submetida a tratamentos específicos a fim de enquadrar seus parâmetros às exigências técnicas, operacionais e ambientais (MOTTA *et al.*, 2013). Sendo assim, diante de grandes volumes de efluentes, é expressivo o custo que isto representa para as empresas da indústria de petróleo.

Atualmente, a adsorção vem sendo aplicada em processos de purificação e separação e a indústria de petróleo vem frequentemente fazendo uso de adsorventes em tratamentos de efluentes

como também estudando sua eficiência. Logo, tornou-se importante buscar materiais eficientes, de fácil obtenção e baixo custo.

A turfa é uma substância fóssil, organo-mineral, originada da decomposição de restos vegetais, encontrada em áreas alagadiças (FANCHI, 2004). É um material poroso com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares (PETRONI; PIRES; MUNITA, 2000).

O planejamento experimental representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema. O planejamento fatorial 2^2 ampliado em estrela consiste na rotação de 45° no quadrado formado pelos pontos do planejamento fatorial 2^2 . Este planejamento compreende 4 pontos do planejamento experimental 2^2 , mais 4 pontos axiais referentes à ampliação em estrela e 3 pontos centrais para verificação do erro, perfazendo um total de 11 experimentos (MOTA, 2010).

A partir dessas informações, o presente trabalho tem como objetivo geral usar o planejamento experimental fatorial ampliado em estrela a fim de otimizar as variáveis do processo de adsorção com turfa para remoção de turbidez de efluente sintético oleoso, visando aplicação em água produzida em campos de petróleo.

Metodologia

Planejamento experimental

As variáveis escolhidas para análise foram massa de adsorvente e pH, que afetam diretamente no processo de adsorção. Obteve-se os valores das variáveis codificadas (máximas, -1, e mínimas, +1, além dos pontos axiais, -1,41 e +1,41) referentes à massa de turfa (X_1) e ao pH (X_2) utilizados nos experimentos. Os valores de pH (X_2) foram escolhidos afim de estudar a adsorção em meio ácido e básico.

Preparação do efluente sintético

Um efluente aquoso foi preparado com concentração de 20% de óleo diesel S500 e ficou sob agitação por 60 minutos para homogeneização da mistura água-óleo. Após agitação, o fluido foi colocado para decantar em funil de separação a fim de separar as duas fases (óleo em excesso e fase aquosa). A fase aquosa foi utilizada nos experimentos. A partir desse fluido foram preparadas um total de 11 experimentos, com as devidas condições experimentais de acordo o planejamento.

Ajuste do pH dos experimentos

Inicialmente, realizou-se a medida do pH do efluente sintético e para seguir o planejamento foram ajustados os pHs das misturas (fluido + material adsorvente). A depender do pH desejado, foi usado hidróxido de sódio (NaOH) e/ou ácido nítrico (HNO₃) para ajuste do mesmo. As análises foram realizadas usando um pHmetro, modelo TEC-3MP, marca TECNAL.

Ensaio em banho finito

Após o ajuste do pH, as misturas (fluido + material adsorvente) em erlenmeyers de 250 mL foram postas no sistema de banho finito a uma temperatura constante de 30 °C com rotação de 150 rpm por período de 15 horas na Incubadora Shaker SL 222 da marca SOLAB. Após o tempo de agitação, as amostras permaneceram em repouso durante 5 horas para a decantação do material. Em seguida, com ajuda de uma seringa, foi coletado o fluido sobrenadante para análise da turbidez.

Determinação do potencial de adsorção pelo método da turbidez

O potencial de adsorção foi avaliado qualitativamente, através da técnica da turbidez, utilizando um turbidímetro AP 2000 W da PoliControl[®]. Foi analisada a turbidez de cada amostra após o banho finito, a fim de compará-las ao valor inicial apresentado pelo efluente sintético.

Resultados e Discussão

Na Tabela 1 apresenta-se os valores das variáveis codificadas (máximas, -1, e mínimas, +1, além dos pontos axiais, -1,41 e +1,41 e do ponto central) referentes à massa de turfa (X₁) e ao pH (X₂).

Tabela 1. Valores das variáveis codificadas e reais.

Variáveis	Código	Níveis				
		-1,41	-1	0	1	1,41
Massa de turfa (g)	X ₁	3,27	4,13	6,19	8,26	9,11
pH	X ₂	2,93	3,80	5,90	8,00	8,87

A turbidez inicial do efluente sintético foi de 443 NTU (*Nephelometric Turbidity Unity*). Os resultados de remoção de turbidez utilizando a turfa estão apresentados na Tabela 2 em termos de percentual de turbidez removida.

Tabela 2. Valores de remoção de turbidez obtidos utilizando a turfa como adsorvente.

Ensaio	Massa (g)	pH	% Rem.
1	3,27	5,90	57,11
2	9,11	5,90	82,87
3	4,13	8,00	0,00*
4	4,13	3,80	99,29
5	8,26	3,80	98,80
6	8,26	8,00	92,12
7	6,19	2,93	99,36
8	6,19	8,87	95,35
9	6,19	5,90	79,05
10	6,19	5,90	79,75
11	6,19	5,90	80,00

% Rem.= % Removido

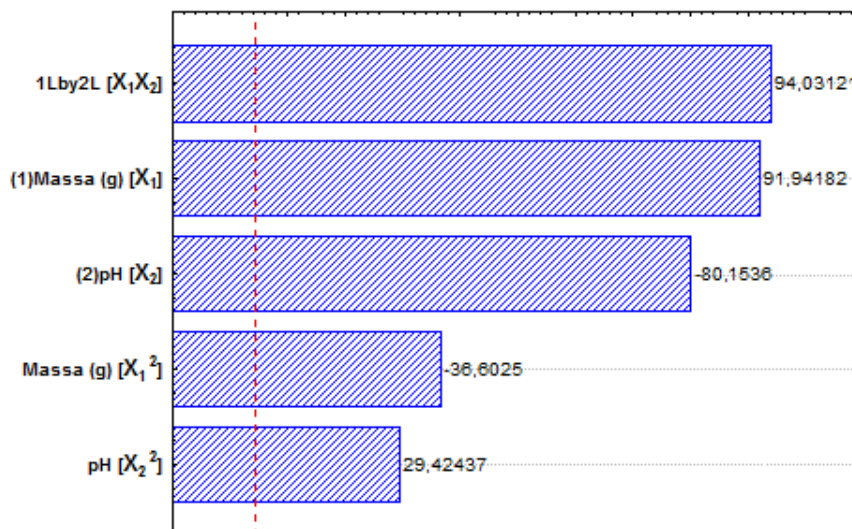
Para o ensaio 3, a combinação da massa e pH não contribuiu para remoção de turbidez, foi obtido um valor maior que a turbidez inicial do efluente sintético, portanto, não houve remoção (**0,00***).

Foi gerado um modelo matemático (Equação 1), que relaciona o percentual de turbidez removido com as duas variáveis em estudo, massa de adsorvente em gramas (X_1) e pH (X_2).

$$\%Rem. = 79,6000 + 16,0075X_1 - 13,9551X_2 - 7,5850X_1^2 + 6,0975X_2^2 + 23,1525X_1X_2 \quad (\text{Equação 1})$$

A Figura 1 mostra o diagrama de Pareto, que representa o grau de influência das variáveis estudadas sobre a remoção de turbidez (variável resposta em % de turbidez removida).

Figura 1. Gráfico de Pareto utilizando turfa como adsorvente.



Analisando o gráfico de Pareto, nota-se que todas as variáveis estudadas são influentes sobre o percentual de turbidez removido, que é a variável resposta, pois todas elas ultrapassam a linha de $p = 0,05$. Em uma análise mais detalhada, observa-se que o termo linear para massa (X_1) apresenta influência sobre a resposta de forma positiva, ou seja, quanto maior for o valor maior será o percentual de remoção de turbidez (variável resposta). Verifica-se ainda que o termo linear do pH (X_2) apresenta influência sobre a remoção de turbidez de forma negativa. Portanto, quanto maior for o pH menor será a porcentagem de turbidez removida. O termo de maior influência sobre a variável resposta é o termo linear que relaciona as duas variáveis (X_1X_2) e quanto maior for seu valor maior o será o valor da resposta (%Rem).

As Figuras 2 e 3 apresentam respectivamente o gráfico da superfície de resposta e as curvas de nível para os resultados obtidos. A partir destas, é possível analisar de uma forma mais geral a influência que a massa de adsorvente e o pH da solução tem sobre a adsorção pela turfa e consequentemente sobre a remoção de turbidez. Além disso, é possível identificar também o ponto ótimo de operação, ou ponto de maior valor para a resposta.

Figura 2. Gráfico da Superfície de Resposta para a remoção de turbidez usando a turfa.

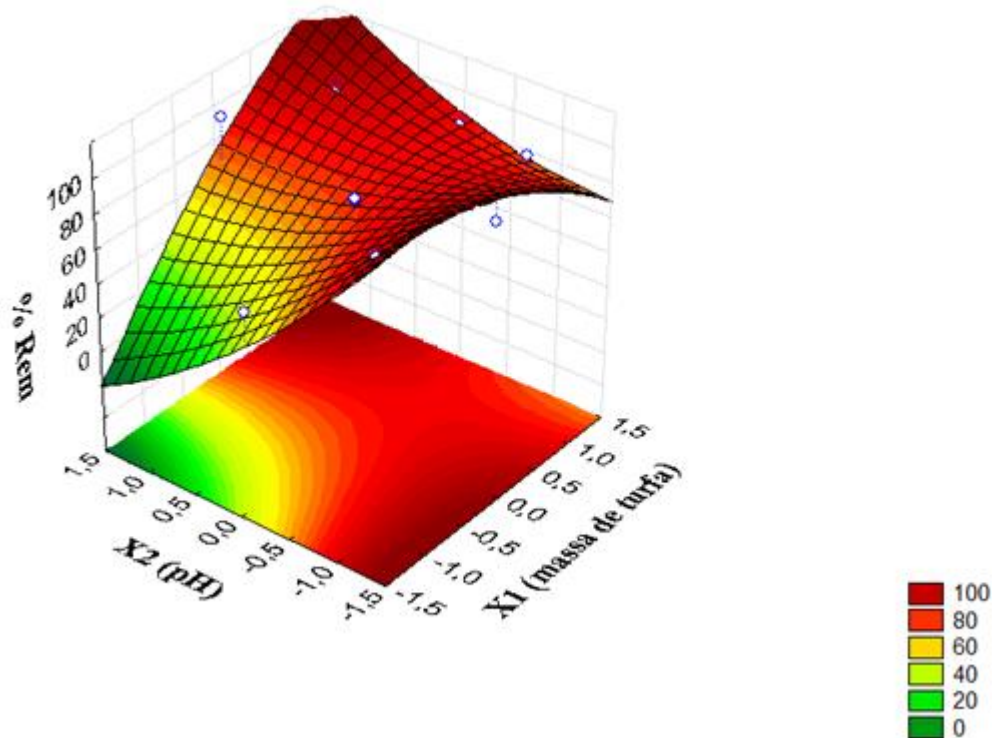
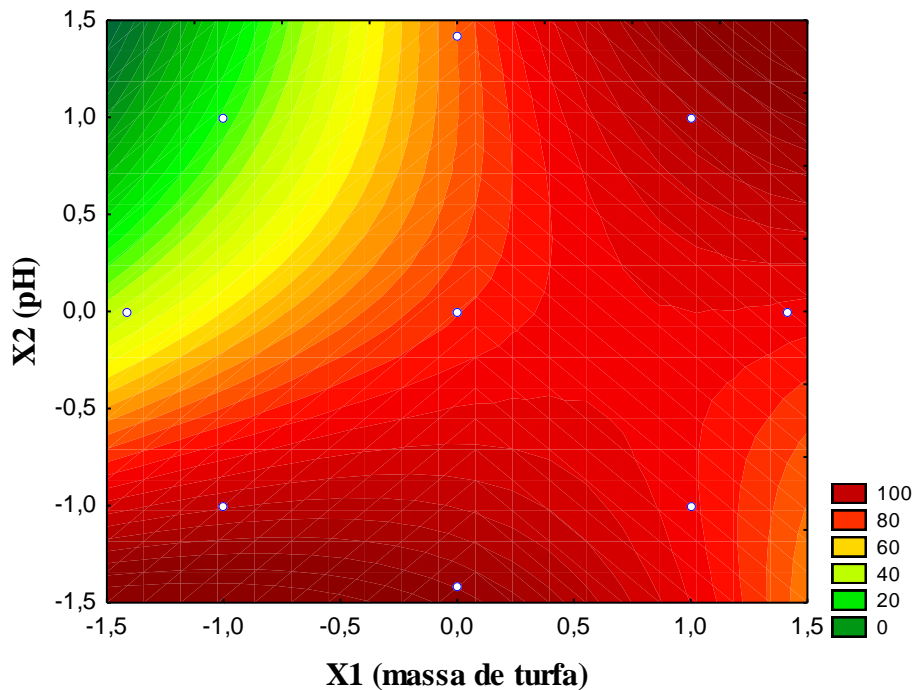


Figura 3. Gráfico de contorno para as variáveis estudadas com valores codificados utilizando turfa para remoção de turbidez.



Ao analisar as figuras 2 e 3 verifica-se que a porcentagem de remoção de turbidez, que é a variável resposta, aumenta significativamente com a influência combinada das duas variáveis, como observado no gráfico de Pareto (Figura 1). Os mais altos resultados são observados quando o pH e massa da turfa são mais elevados ou mais baixos, concomitantemente. Para o caso em que o pH é elevado e a massa de adsorvente é baixa, o valor de remoção é insatisfatório. Nos casos em que a massa de adsorvente é elevada e o pH é mais baixo o percentual de remoção também apresenta resultados satisfatórios, retomando ao observado na Figura 1 onde ficou claro a grande influência positiva que X_1 (massa de adsorvente) tem sobre a variável resposta. O ponto ótimo de operação é com 2,79 gramas de turfa ($X_1 = 0,71883$) e um pH igual a 5,44 ($X_2 = -0,22039$).

No estudo da adsorção de zinco e cádmio usando turfa como adsorvente (PETRONI; PIRES; MUNITA, 2000), os autores concluíram que a turfa é capaz de adsorver 99% desses metais em solução numa faixa de pH de 3,7 a 6,5.

A análise da variância dos resultados está apresentada na Tabela 3. Verificou-se que o modelo apresentou coeficiente de determinação não satisfatório, pois o R^2 explica apenas 77,52 % da variação total das respostas. O modelo apresenta-se como significativo, uma vez que o $F_{cal} > F_{tab}$, porém o F_{cal}/F_{tab} não é maior que 10 em um dos resultados, logo, o mesmo é não preditivo. Esse modelo também apresentou falta de ajuste (teste F maior que 1). Apesar de significativo

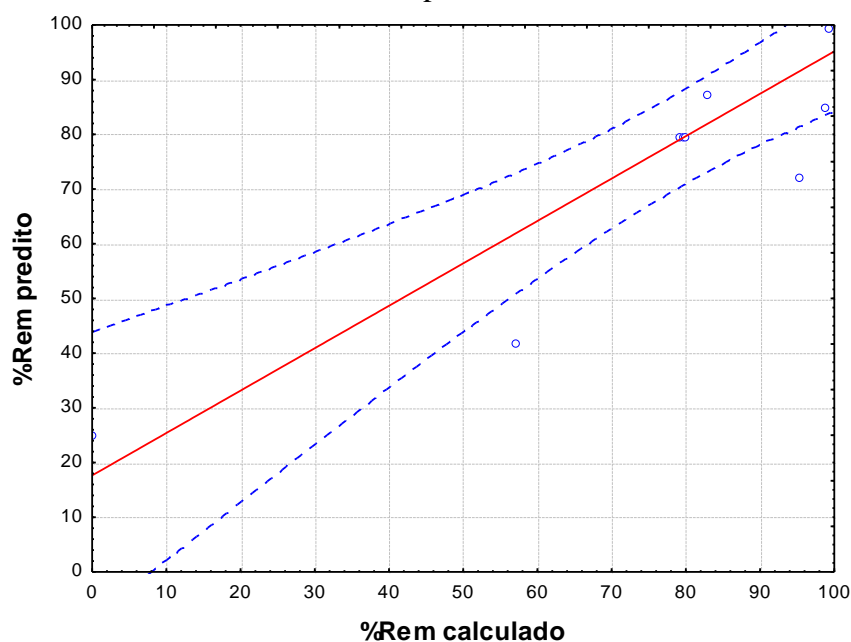
estatisticamente, o modelo não é capaz de prever os resultados e necessita de alterações para minimizar a falta de ajuste.

Tabela 3. Análise de variância para a porcentagem de remoção de turbidez usando a turfa.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de Liberdade	Média Quadrática	F _{calculado} (95%)	F _{tabelado} (95%)	F _{cal} /F _{tab}
Regressão	6505,71	4	1626,43	5,17	4,53	1,14
Resíduos	1886,16	6	314,36			
Falta de Ajuste	1885,67	4	471,42	1943,99	19,25	100,99
Erro puro	0,4850	2	0,24			
Total	8391,87	10				
% de variação explicada:		77,52	%			
% máxima variação explicável:		99,99	%			

A Figura 4 apresenta o diagrama de dispersão dos valores calculados em função dos valores observados e o ajuste da regressão (linha sólida), com um intervalo de confiança de 95 % para o percentual de remoção de turbidez. Como quase todos os pontos estão dentro do limite de confiança estabelecido (área entre linhas tracejadas) e se agrupam em torno da linha de tendência, a regressão foi estatisticamente significativa. A repetição dos experimentos, cujos pontos estão fora do limite de confiança, pode melhorar R² e eliminar um possível erro experimental.

Figura 4. Diagrama de dispersão dos valores de remoção de turbidez preditos em função dos valores calculados para a turfa.



Conclusões

O planejamento experimental realizado mostrou-se significativo, permitindo a análise do comportamento da massa de turfa (adsorvente) e pH sobre a porcentagem de remoção de turbidez do efluente oleoso. A falta de ajuste do planejamento foi provavelmente devida ao ensaio que não apresentou remoção de turbidez (ensaio 3).

Verificou-se que o pH influenciou negativamente e a quantidade de massa positivamente. Em um pH ácido a turfa apresenta uma maior adsorção, devido aos seus sítios ativos serem ácido. Porém, a porcentagem de remoção de turbidez aumenta significativamente com a influência combinada das duas variáveis. Os maiores resultados de remoção foram observados quando o pH e massa de turfa eram mais elevados ou quando eram mais baixos, concomitantemente. O ponto ótimo de operação é com 2,79 gramas de turfa e um pH igual a 5,44.

Devido aos bons resultados de remoção de turbidez do efluente oleoso com uso de turfa, conclui-se que esse tipo de material apresenta elevado potencial para ser aplicado no tratamento da água produzida em campos de petróleo.

Agradecimentos

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA e ao CNPq pela concessão da bolsa.

Referências

FRANCHI, J. G. **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados: O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados.** São Paulo, 2004.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um sistema foto-oxidativo visando aplicação no tratamento de águas produzidas em Campos de Petróleo.** 158f. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2010.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. DA P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v.18, n.1, p.15-26, 2013.

PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 4, p.477-481, Bimestral. 2000.