

# REMOÇÃO DE METAIS TÓXICOS DE ÁGUA PRODUZIDA EMPREGANDO ZEOLITA A

Toxic Metal Removal from produced water using Zeolite A

Breno Gustavo Porfírio Bezerra<sup>1</sup>, Izabel Kaline da Silva Oliveira<sup>2</sup>, Vilma Araújo da Costa<sup>1</sup>,  
Djalma Ribeiro da Silva<sup>2</sup>, Sibebe Berenice Castela Pergher<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Programa de pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Instituto de Química. Natal/RN

<sup>2</sup> Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. \* E-mail: sibebepergher@gmail.com

Data do recebimento: 17/05/2016 - Data do aceite: 01/07/2016

**RESUMO:** A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada e é irreversível no ambiente marinho. O CONAMA, por meio da resolução 430, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros. O tratamento da água produzida foi realizado pelo adsorvente zeólita A comercial, por meio de um planejamento em que foi comparada sua capacidade de adsorção em função do tempo de contato com a água produzida, em períodos de 0 (sem tratamento) a 24 horas, ao final do tratamento, as amostras foram analisadas por ICP-OES. Os elementos estudados foram Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn. Constatou-se que o tempo ótimo foi de 4 horas, cujos valores encontrados nesse período foram inferiores aos valores máximos permitidos encontrados na resolução nº 430 do CONAMA, provando que a zeólita A comercial é um material adsorvente capaz, permitindo rápida e fácil remoção desses elementos presentes na matriz complexa água produzida.

**Palavras-chave:** Zeólita A. Adsorção. Metais. Água produzida.

**ABSTRACT:** Produced water is extracted together with the oil and represents a major waste stream in the production of crude oil. The aspects that deserve attention are its high volume and the complexity of its composition. The disposal of such waste volumes has caused concerns about not controlled environmental pollution, that is irreversible in the marine environment. The

*CONAMA* (National Environment Council), through Resolution 430, establishes the conditions and effluent discharge standards determining the parameters maximum concentration limits. The treatment of produced water was carried out by the commercial adsorbent zeolite A, through a plan in which it was compared its adsorption capacity regarding the contact time with produced water in the periods from 0 (without treatment) to 24 hours. After treatment, the samples were analyzed by ICP-OES, the elements studied were Co, Cd, Cr, Mo, Pb and Zn. It was found that the optimal time was 4 hours, whose values in this period were lower than the highest permitted values found in the *CONAMA* Resolution 430, proving that the commercial zeolite A is a capable adsorbent material, which allows quick and easy removal of these elements present in produced water complex matrix.

**Keywords:** A zeolite. Adsorption. Metals. Produced water.

## Introdução

A água produzida é extraída juntamente com o petróleo e representa a maior corrente de resíduo na produção do óleo cru. Os aspectos que merecem atenção são os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. As águas produzidas apresentam, em geral, altos teores de contaminantes tóxicos como, por exemplo, metais como Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn. (ZHENG, 2016; ALZHRANI, 2014; AHMADUN, 2009; SHPINER, 2009).

O descarte de tais volumes de resíduos vem causando preocupações sobre a poluição ambiental não controlada e é irreversível no ambiente marinho.

A legislação ambiental brasileira, por meio do CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, com a resolução nº 430, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, determinando os limites máximos de concentrações dos parâmetros.

Mesmo com o atual avanço tecnológico, existe grande dificuldade no tratamento destes resíduos. Logo se faz necessário desenvolver e aprimorar os atuais processos de tratamento.

Uma alternativa é o uso de zeólitas, que podem ser naturais ou sintéticas, que apresentam alta capacidade de adsorção, tamanho de canais e cavidades uniformes e seletividade de forma. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos de larga aplicação industrial devido às suas propriedades físicas e químicas, as quais favorecem sua utilização como peneiras moleculares, trocadores iônicos, catalisadores e adsorventes (BRECK, 1984).

De forma geral, observa-se que os metais pesados podem ser imobilizados pelas zeólitas por dois mecanismos: adsorção química e, principalmente, troca iônica (JENNE, 1998).

Adsorção é o fenômeno no qual moléculas que estão presentes em um fluido, líquido ou gasoso, concentram-se espontaneamente sobre uma superfície sólida. Geralmente, a adsorção parece ocorrer como um resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido e que atraem as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito (CAVALCANTE, 1998).

A quimiossorção envolve a interação química entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, conduzindo a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção, onde um determinado elemento

ou substância (adsorvato) é fixado fortemente à superfície do adsorvente. Isso ocorre pelo fato dos grupos funcionais (principalmente OH<sup>-</sup>) formarem fortes ligações químicas com o adsorvato, fora da esfera de hidratação (JENNE, 1998).

A troca iônica ocorre quando íons que estão balanceando uma deficiência de carga da estrutura do material sólido são trocados por outros. No caso das zeólitas, quando estas possuem alumínio na rede, possui uma carga negativa associada a este. Esta carga é compensada por cátions, normalmente Na<sup>+</sup>, que estão suscetíveis de serem trocados por outros cátions por um processo simples de troca iônica. Como esquematizado na equação a seguir, em que Zeo significa Zeólita e M<sup>+n</sup> cátion M de carga +n: (GIANNETO, 2000)



Vários estudos empregando zeólitas para remoção de poluentes em água vem sendo realizados. Observa-se o uso de zeólitas modificadas com quitosana como adsorventes versáteis (XIE, 2013); uso de zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão modificadas com óxido de ferro para adsorção simultânea de cátions e ânions em águas (XIE, 2014), entre outros trabalhos (IZIDORO, 2013).

Neste trabalho, escolheu-se usar uma zeólita A comercial (sintética) por ser uma zeólita barata e com alta capacidade de troca catiônica (possui uma relação Si/Al = 1,0). A zeólita A já é empregada industrialmente para remoção de Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup> em águas. Entretanto, não se observam, estudos na literatura da utilização desta zeólita (ou de outras) no tratamento de águas produzidas. Por este motivo, foi realizado um estudo da capacidade de remoção dos metais presentes na água produzida em função do tempo, por meio da adsorção em Zeólita A comercial.

## Material e Métodos

### Instrumentação

Na determinação dos metais, foi utilizado um ICP-OES (Thermo Fisher Scientific, Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e auxiliar. No sistema de introdução de amostra, foi utilizado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra era bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa (iTeva – Thermo Scientific). A tocha utilizada foi de quartzo do tipo desmontável. Os parâmetros instrumentais foram otimizados em função da robustez do plasma para soluções aquosas acidificadas. Foram estes: potência da fonte de RF, 1150 W; vazão do gás nebulizador, 0,75 L/min; vazão do gás auxiliar, 0,5 L/min; tempo de estabilização, 15s; comprimentos de onda utilizados: Co (228,616 nm), Cd (214,438 nm), Cr (283,563 nm), Mo (202,030 nm), Pb (220,353 nm) e Zn (213,856 nm). Uma balança analítica Marte, Shimadzu, modelo AY220, foi utilizada para a pesagem das massas de Zeólita A. Foi utilizada uma mesa agitadora orbital (SOLAB) moledo SL – 180/D.

### Reagentes, padrões e materiais de referência

Todas as soluções aquosas foram preparadas com água de alta pureza, com resistividade de 18,2 MΩ cm, obtida pelo sistema Elga Purelab Ultra (Elga Labwater, Reino Unido). Para o preparo da curva de calibração, soluções de referência (SpecSol, São

Paulo) mono-elementares de 1000 mg L<sup>-1</sup> de Co, Cd, Cr, Mo, Pb e Zn 5 % (v/v) de HNO<sub>3</sub> foram utilizados. Foi utilizada a Zeólita A comercial como material adsorvente.

## Procedimento experimental

O tratamento da água produzida de petróleo (proveniente da Unidade de Operação RN CE) foi realizado, empregando 50 mL da solução em contato com uma massa de 0,25 g da zeólita A comercial. As amostras foram colocadas em erlenmeyers de 150 mL e submetidas a uma agitação em mesa agitadora orbital numa rotação de 200 rpm, em períodos que variaram desde zero (branco) até 24 horas. Ao término do tempo, as amostras foram filtradas, recuperando a zeólita A e os líquidos foram analisados por ICP-OES.

As amostras foram preparadas em duplicatas. O branco foi considerado o tempo zero, ou seja, o qual não houve contato com a peneira molecular.

## Resultados e Discussão

Foi realizado um estudo por meio de um planejamento no qual foi comparada a capacidade de adsorção da zeólita A comercial em função do tempo de contato com a água produzida de 0 (branco) a 24 horas em diferentes intervalos. Inicialmente de 15 em 15 minutos, depois, em intervalos de horas.

As quantificações dos analitos foram realizadas por ICP-OES e as figuras de mérito obtidas por meio das curvas de calibração estão apresentadas na Tabela I.

A Figura 1 apresenta as concentrações dos analitos presentes na água produzida em contato com a zeólita A comercial no decorrer do tempo. As concentrações no tempo zero são de 509,40 µg L<sup>-1</sup> para Co; 503,95 µg L<sup>-1</sup> para Cd; 592,45 µg L<sup>-1</sup> para Cr; 516,70 µg L<sup>-1</sup> para Mo; 554,20 µg L<sup>-1</sup> para Pb e 675,75 µg L<sup>-1</sup> para Zn.

Observa-se que há uma diminuição no valor da concentração de todos os analitos até o tempo de 4 horas. Os valores obtidos em triplicatas por ICP-OES foram 387,20 µg L<sup>-1</sup> para Co; 193,60 µg L<sup>-1</sup> para Cd; 548,65 µg L<sup>-1</sup> para Cr; 444,35 µg L<sup>-1</sup> para Mo; 486,25 µg L<sup>-1</sup> para Pb e 544,55 µg L<sup>-1</sup> para Zn. Os valores estão menores que os valores máximos permitidos pela resolução n° 430 do CONAMA, encontrados na Tabela II.

A zeólita A comercial apresentou uma boa adsorção dos metais. Após esse tempo de 4 horas, as concentrações permaneceram constantes, indicando uma possível saturação. Excetuando-se os metais Zn e Pd que em tempos mais longos retornam a solução. Por isso, o tempo adequado seria de até 4 horas de contato. Isso ocorre por que o sistema está em permanente troca catiônica, buscando o equilíbrio. As concentrações dos metais são relativamente baixas, o que dificulta ainda mais sua adsorção. A matriz é complexa, pois temos outros cátions em solução, tais como Ca<sup>+2</sup> e Mg<sup>+2</sup>. Temos, também, ânions, como por exemplo, o Cl<sup>-</sup>, além de compostos orgânicos, que irão interferir no processo de remoção dos metais tóxicos. Além disso, a água produzida não tem uma composição constante, varia muito, o que ainda torna mais difícil o seu tratamento.

**Tabela I** - Figuras de mérito obtida para a determinação de Co, Cd, Cr, Mo, Pb, e Zn em amostras de Água Produzida por ICP-OES após tratamento por adsorção em Zeólita A Comercial; LD = limite de detecção; R = correlação linear coeficiente.

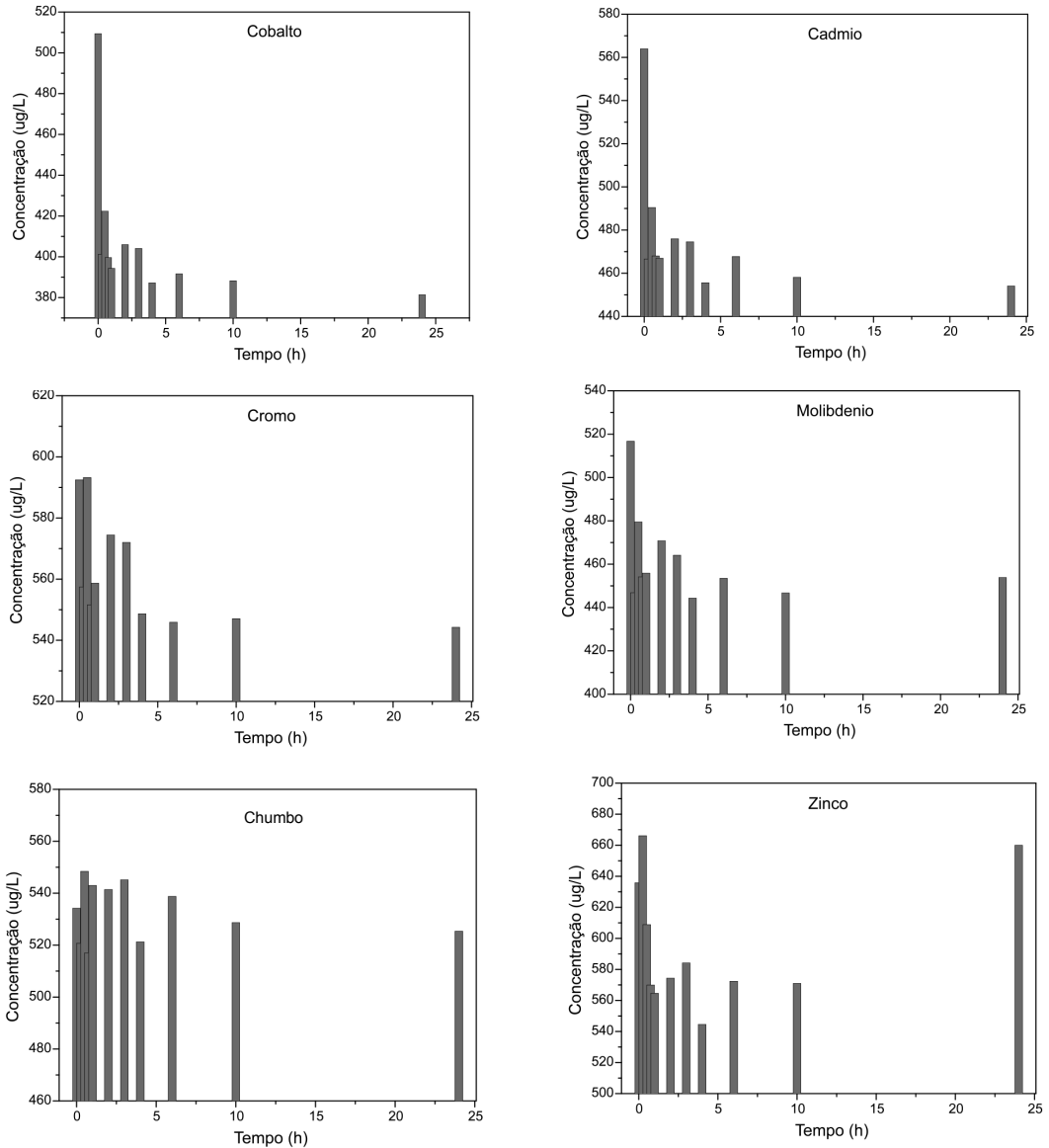
Parâmetros	Co	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn
Faixa Linear/µg L <sup>-1</sup>	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0	1,0 – 480,0
LD/µg L <sup>-1</sup>	0,0016	0,0004	0,0067	0,0007	0,0083	0,0009
R	0,99937	0,99981	0,99958	0,99970	0,99954	0,99942
Inclinação	1,73298	3,04824	0,54340	0,82888	0,20199	1,65248

**Tabela II** - Valores máximos permitidos pela resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

Metais	Co	Cd	Cr	Mo	Pb	Zn
VMP ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	*Np	200	1000	*Np	500	5000

\* Não possui Valor Máximo Permitido.  
 Fonte: CONAMA (2011).

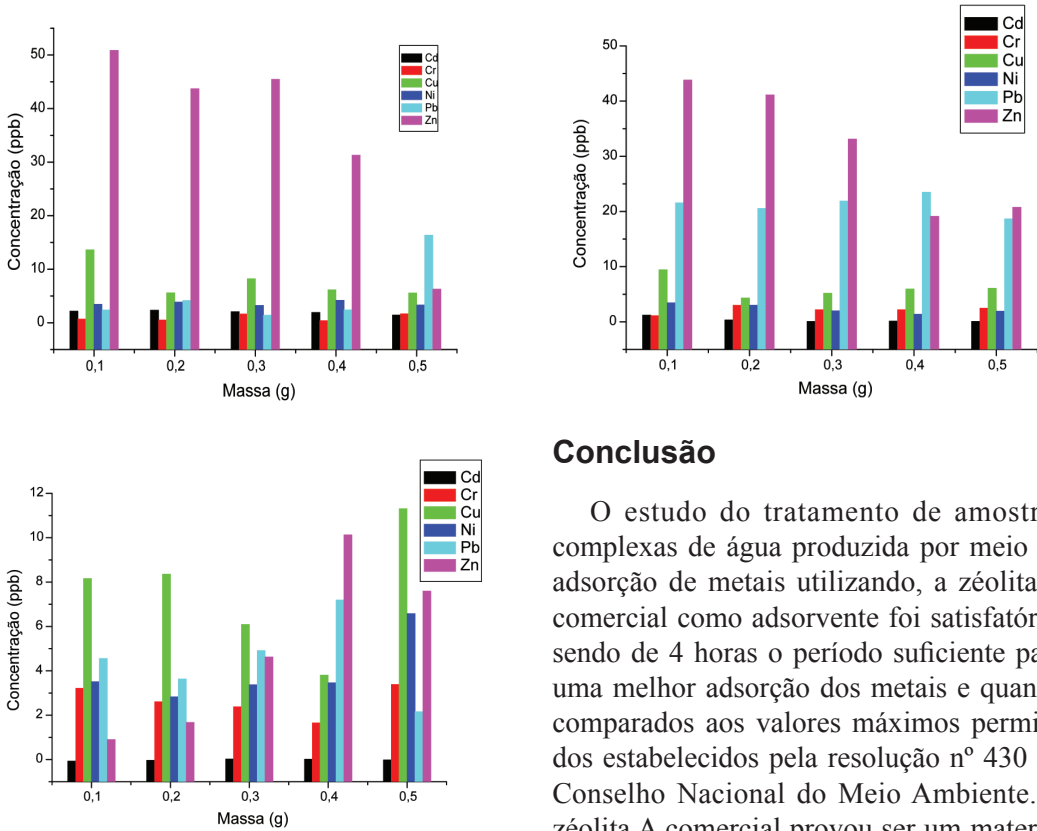
**Figura 1** - Concentração dos metais na água produzida após tratamento com a Zeólita A em função do tempo.



Três diferentes águas produzidas com baixos teores de metais foram, também, testadas empregando a zeólita A em diferentes quantidades. Os resultados estão apresentados na Figura 2. Observa-se que, uma vez alcança-

dos teores baixíssimos de metais, torna-se difícil a remoção, mesmo empregando maior quantidade de adsorvente. Nesses casos, os teores já estão bem abaixo dos permitidos pelo CONAMA.

**Figura 2** - Concentração de diferentes metais (ppb = µg/L) em três diferentes amostras de água produzida após o tratamento com diferentes quantidades de zeólita A.



## Conclusão

O estudo do tratamento de amostras complexas de água produzida por meio de adsorção de metais utilizando, a zeólita A comercial como adsorvente foi satisfatória, sendo de 4 horas o período suficiente para uma melhor adsorção dos metais e quando comparados aos valores máximos permitidos estabelecidos pela resolução nº 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente. A zeólita A comercial provou ser um material adsorvente capaz, permitindo rápida e fácil extração dos elementos presentes na matriz complexa água produzida. Uma vez alcançados teores baixíssimos dos metais na ordem de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , a remoção se torna mais difícil.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Núcleo de Processamento Primário de Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPRAR e ao Laboratório de Peneiras Moleculares - Labpemol pelo apoio ao desenvolvimento do trabalho.

## REFERÊNCIAS

- AHMADUN, F. R.; 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. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, 2009, p.530 – 551.
- ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, 2014, p. 107–133.
- BRECK, D.W. **Zeolite Molecular Sieves**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.
- GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**. 2 ed. Caracas: EdiT – Ediciones Innovación Tecnológica, 2000.
- IZIDORO, J.; FUNGARO, D. ABBOTT, J. E.; WANG, S. **Synthesis of zeolites X and A from fly ashes for cadmium and zinc removal from aqueous solutions in single and binary ion systems**. Fuel 103, 2013, p.827 – 834.
- JENNE, E.A. **Adsorption models**. In: JENNE, E.A. (ed.). Adsorption of metals by geomeia: variables, mechanism and model applications. San Diego, Academic Press, 1998, p. 11-36.
- CAVALCANTE JR, C. L.; **Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial**. 1998. 188 f. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 1998.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução nº 357**, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 24. Abr. 2013.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamentos de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 24 Abr. 2013.
- SHPINER, R.; VATHI, S.; STUCKEY, D.C. **Treatment of oil well “produced water” by waste stabilization ponds: Removal of Heavy Metals**. Water Research 43, 2009, p.4258 – 4268.
- XIE, J. LI, C.; CHI, L.; WU, D. **Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water**. Fuel, 103, 2013, p.480 – 485.
- XIE, J.; WANG, Z.; WU, D.; KONG, H. **Synthesis and properties of zeolite/hydrated iron oxide composite from coal fly ash as efficient adsorbent to simultaneously retain cationic and anionic pollutants from water**. Fuel, 116, 2014, p.71-76.
- ZHENG, J.; CHEN, B.; THANYAMANTA, W.; HAWBOLDT, K.; ZHANG, B.; LIU, B. **Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments**, Marine Pollution Bulletin, v.104, 2016, p.7-19.

