

MORINGA OLEÍFERA LAM UTILIZADA COMO ADSORVENTE NO TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Mariana Gomes Britto Aragão; José Valdo da Silva; Andréa Gonçalves Bueno de Freitas;
Gabriel Francisco da Silva

(Universidade Federal de Sergipe, mari.gba@hotmail.com)

Resumo: Durante as suas atividades de exploração e produção, a indústria de petróleo gera efluente com alto efeito de contaminação, denominado de água produzida, e as alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a reinjeção ou reuso. Com isso, é necessário tratamento específico desta água a fim de atender as demandas ambientais, operacionais e da atividade produtiva que a utilizará como insumo. Este projeto visa o desenvolvimento de adsorventes através da *Moringa oleífera* Lam para a remoção de óleos e graxas por adsorção em regime batelada, objetivando adequar aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 para o descarte desta água. Este estudo revela que os experimentos de adsorção de óleos e graxas presentes na água produzida foram realizados com sucesso tanto para a utilização da vagem “*in natura*” da *Moringa oleífera* Lam e o carvão ativado produzido através desta biomassa, tendo um percentual de remoção de óleo de 91,19% com a vagem e de 99,92% com o carvão ativado. A capacidade máxima de adsorção encontrada para a vagem foi de 283,18 mg g⁻¹, já para o carvão ativado foi de 133,91 mg g⁻¹. Conclui-se, então, que os adsorventes utilizados neste trabalho possuem excelente capacidade de adsorção para remoção de óleos e graxas na água produzida.

Palavras-chave: Tratamento de efluente, carvão ativado, bioadsorventes, *Moringa oleífera* Lam.

Introdução

A indústria do petróleo durante a realização das suas atividades de exploração e produção de petróleo gera efluente com alto efeito de contaminação resultante dos processos de separação (água/óleo) nas estações coletoras e de tratamento primário de óleo. Este efluente é denominado de água produzida (AP) e contém vários componentes orgânicos e inorgânicos, e as alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a reinjeção ou reuso. Os efeitos dos componentes da água produzida no meio ambiente são: aumento da salinidade e sólidos suspensos, presença de óleo disperso e solúvel em ecossistemas marinhos, contaminação por produtos químicos, presença de metais pesados e radioativos (SANTOS *et al.*, 2014).

No Brasil o órgão que atua estabelecendo normas ambientais é o CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. A Resolução nº 430, no Art. 16º de 2011, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e o valor máximo de óleos e graxas é de até 20 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Atualmente na indústria petrolífera, diversos tipos de tratamentos estão sendo empregados e outros estão ainda em fase de pesquisas, onde visam

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

remover a maior quantidade possível de óleos e graxas associadas à água. (CAMPOS *et al.*, 2012). A água produzida é convencionalmente tratada usando uma variedade de métodos físicos, químicos e biológicos, uma vez que existem várias necessidades que devem ser abordadas no tratamento da AP. Em quase todos os casos acima, a tecnologia de tratamento geralmente atinge um único alvo de tratamento (GOLESTANBAGH *et al.*, 2016). Nos últimos anos, o processo de adsorção tem aparecido como uma técnica de grande potencial para o tratamento de efluentes industriais, principalmente devido à utilização de adsorventes naturais onde alguns são obtidos de subprodutos da indústria e da agricultura (PAIVA *et al.*, 2015).

As cascas de nozes têm sido utilizadas para remover o óleo livre e sólidos suspensos da água produzida em indústrias petrolíferas, atualmente, e por ser um produto importado estão sendo realizadas pesquisas com biomassas regionais, visando o aproveitamento de resíduos. No Brasil são gerados diversos subprodutos e resíduos agroindustriais em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição dos resíduos gerados nestes setores é um sério problema ambiental, apesar de uma parte ser utilizada para fins diversos, uma grande quantidade ainda permanece sem utilização. (MELO NETO *et al.*, 2015).

A maioria dos adsorventes comerciais disponíveis são materiais sintéticos com elevada afinidade ao óleo, devido à sua natureza hidrofóbica. Apesar de suas altas propriedades de sorção, os adsorventes comerciais não são biodegradáveis, fazendo com que eles sejam menos atrativos quando em comparação com alguns adsorventes naturais. Assim, os adsorventes de origem natural é uma alternativa economicamente atrativa para tratamento de águas e efluentes. Entre as características dos processos de tratamento por biossorção estão os baixos custos operacionais, minimização do volume de lodos químicos e/ou biológicos, alta eficiência, tornando-os mais atrativos para a tratamento de derramamento de óleo em pequena escala (MELO NETO *et al.*, 2015; FONTANA *et al.*, 2016).

Atualmente, os materiais que apresentam maior capacidade de adsorção, sendo amplamente utilizados para o tratamento de efluentes, são os carvões ativados ou ativos (CA), (BARBOSA *et al.*, 2014; REIS *et al.*, 2015). O Brasil como não é autossuficiente na produção de carvões ativados, importa grande quantidade do produto e a utilização de diferentes tipos de resíduos lignocelulósicos na preparação de carvões ativados é bastante estudada (BORGES *et al.*, 2015). Alguns materiais como aguapé (BARBOSA *et al.*, 2014), madeira de candeia (BORGES *et al.*, 2015), casca de arroz (COSTA *et al.*, 2015), frutos de pinheiro-da-praia (LEITE *et al.*, 2017), lodo de esgoto (REIS *et al.*,

2015), caroço do umbu (BRITO *et al.*, 2015), casca da acácia negra (LINHARES *et al.*, 2016), sementes da *Moringa oleífera* Lam (EVANGELISTA *et al.*, 2016), dentre outros já foram testados na produção do carvão ativado e forneceram materiais com ótimas propriedades.

A *Moringa oleífera* tem sido estudada no tratamento de água no processo de coagulação-floculação e como bioissorvente. Tradicionalmente, em pequenas comunidades rurais, a polpa da semente da *Moringa oleífera* é utilizada para remover a turvação de águas para consumo devido a presença de polieletrólitos catiônicos (coagulação-floculação) (COLDEBELLA *et al.*, 2015). O potencial adsorvente da moringa podem ser evidenciados em diversos estudos (MENEGHEL *et al.*, 2014; ALSHARAA *et al.*, 2016; AZIZ *et al.*, 2016; MAINA *et al.*, 2016; OLUGBADE *et al.*, 2017), e esse potencial combinados com sua habilidade de crescer em condições extremas de clima e solo, motivaram o desenvolvimento do seu uso como meio adsorvente de água produzida em campo de extração de petróleo.

A vagem da *Moringa oleífera* Lam pode ser um resíduo obtido da extração da semente, com isso, é necessário um reaproveitamento. Portanto, também é uma matéria prima interessante para a produção de carvão ativado. Assim, este projeto visa o desenvolvimento de adsorventes através da *Moringa oleífera* Lam para a remoção de óleos e graxas por adsorção em regime batelada, objetivando adequar aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 para o descarte desta água.

Metodologia

A vagem da moringa “*in natura*” e o carvão ativado obtido a partir dela foram os meios adsorventes utilizados nesse trabalho para o tratamento de água produzida. Para obtenção desta matéria-prima, a vagem foi triturada em uma máquina forrageira e posteriormente em um moinho de bolas. Este meio adsorvente foi utilizado de duas maneiras:

- *In natura*, ou seja, somente a vagem, com granulometria de 32 mesh;
- Vagens transformadas em carvão ativado.

Preparação do carvão ativado quimicamente

O procedimento para obtenção do carvão ativado a partir da vagem da *Moringa oleífera* Lam foi realizado adaptando o procedimento descrito por Kalavathy e Miranda (2010). Assim, para ativação superficial da vagem da moringa, elas foram colocadas em contato com ácido orto-fosfórico (H₃PO₄) 85% P.A. durante 24

horas, a uma taxa de impregnação 1:3 (massa de amostra: volume de ácido). A mistura foi seca em uma estufa a 110°C durante 1,5 h e depois transferida para a mufla em temperatura aproximadamente igual a 400°C por 1 h, para a síntese do carvão. O carvão produzido foi então lavado repetidamente com água destilada para remover todo o ácido. Depois de lavado, o carvão foi seco em uma estufa até atingir peso constante, e assim, foi armazenado.

Preparação da água produzida sintética

A água produzida sintética (APS) foi preparada de acordo com as características da água produzida no campo de Carmópolis/SE fornecidas pela Petrobras (2017), sendo assim, para cada litro de água, foram adicionados cerca de 65 g de NaCl, 0,45 g de óleo A, proveniente do campo de Carmópolis/SE. A geração da emulsão foi feita empregando-se um Agitador Mecânico modelo 713D da marca Fisatom, a uma rotação de 2.500 rpm, durante 40 minutos.

Determinação do Teor de óleos e graxas (TOG)

A determinação do teor de óleos e graxas da água produzida sintética foi realizada através do método da espectroscopia de infravermelho, utilizando o Infracal TOG/TPH Analyzer, modelo CVH da Wilks Enterprise. Nesta análise, não há medição quantitativa absoluta de uma substância específica e sim de um grupo de substâncias com características físicas similares determinadas quantitativamente com base em sua solubilidade comum em um solvente de extração orgânico. Com isso, foi necessário a calibração do equipamento com soluções padrões a base do solvente tetracloroetileno P.A., da marca Neon.

A curva de calibração foi determinada a partir da concentração de uma solução padrão de concentração conhecida. Com isso, foram feitas diluições em um balão volumétrico de 25 mL e realizadas a leitura da absorbância. Assim, a leitura de absorbância de cada amostra, equivale a concentração de TOG realizada pela curva de calibração.

Já para a leitura da amostra foi, primeiramente, realizada uma extração do óleo com o solvente utilizado na curva de calibração (1:1) em um funil de separação e, depois de realizada a separação das fases aquosas e orgânicas, uma alíquota da fase orgânica foi transferida para a cubeta do equipamento e, assim, efetuada a leitura, onde a primeira leitura foi sempre realizada com o solvente, para calibrar o equipamento com o branco.

Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção do óleo utilizando os adsorventes a base da biomassa *Moringa oleífera* Lam foram realizados em batelada e em triplicata. Eles foram conduzidos em erlenmeyers de 250 mL, na temperatura ambiente a 25°C, e a massa de adsorvente foi a variável do processo (0,10 g; 0,25 g; 0,50 g; 0,75 g; e 1,00 g). As massas de adsorvente foram pesadas e inseridas nos respectivos erlenmeyers contendo 200 mL de água produzida sintética. Os erlenmeyers foram levados a um shaker Certomat® BS-T, onde as amostras foram agitadas a 100 rpm, durante 24 horas.

Resultados e Discussão

Os ensaios de adsorção foram realizados variando a massa de adsorvente, com isso pode ser feito um estudo desta massa de adsorvente para a remoção de óleo. A Figura 1 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo para a vagem da moringa “*in natura*”.

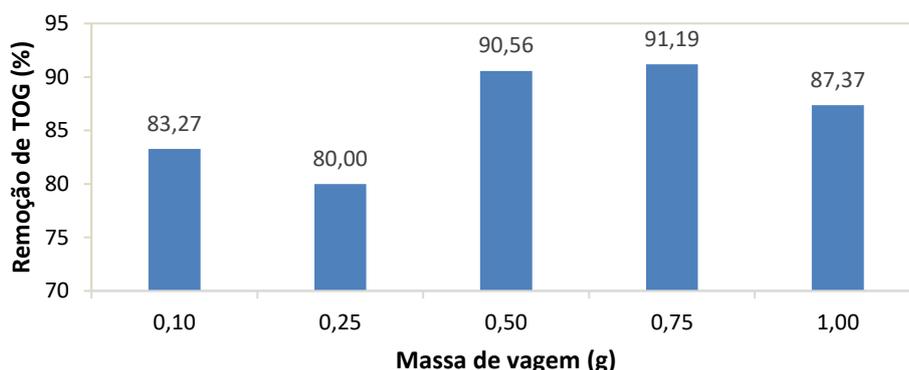


Figura 1 – Percentual de remoção de TOG em relação a massa de vagem da moringa “*in natura*”

A massa que obteve menor percentual de remoção foi a de 0,25 g de vagem (80%), com esta massa também se obteve um TOG final de 49,27 ppm, acima dos limites estabelecidos pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011). Já a maior percentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi encontrada com a massa de 0,75 g de vagem (91,19%), com esta massa também se obteve um TOG final de 19,04 ppm, se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

Também se calculou as máximas capacidades de adsorção e foram encontrados os valores de 283,18; 91,86; 41,91; 23,97 e 19,96 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de vagem, respectivamente. Para menor massa de vagem (0,1 g) pode-se observar uma maior quantidade de

TOG adsorvida por grama de massa de vagem. Com isso, mesmo com pequenas quantidades de vagem pode-se adsorver grandes quantidades de óleos e graxas.

A Figura 2 mostra os resultados do percentual de remoção do óleo para o carvão ativado obtido da vagem da moringa.

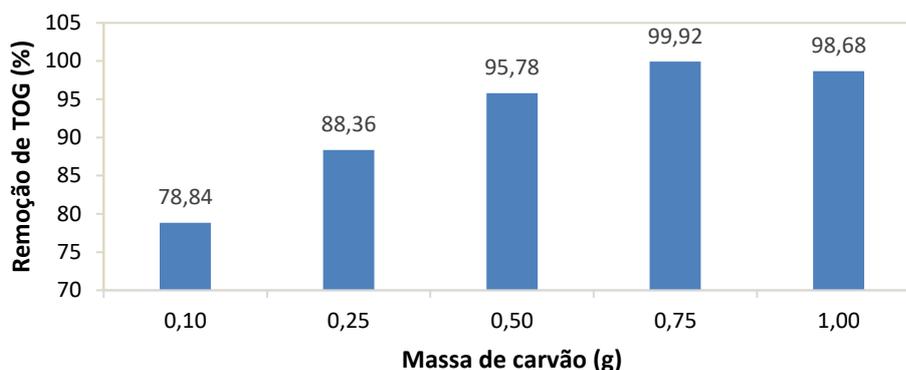


Figura 2 - Percentual de remoção de TOG em relação a massa de carvão ativado

Através dos resultados experimentais apresentados acima, pode-se observar que o percentual de remoção de TOG vai aumentando quando se aumenta a massa de adsorvente, havendo uma redução na massa de 1,00 g. A massa que obteve menor percentual de remoção foi a de 0,10 g de carvão (78,84%), com esta massa também se obteve um TOG final de 39,57 ppm, acima dos limites estabelecidos pela Resolução do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

A maior percentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi encontrada com a massa de 0,75 g de carvão (99,92%), com esta massa também se obteve um TOG final de 0,34 ppm, adsorvendo quase todo o óleo presente na água e com isso, se encontrando adequado aos limites estabelecido pelas Resoluções do CONAMA nº 430 (BRASIL, 2011).

Para comparações também foi realizado este mesmo ensaio com as cascas de nozes, que é o produto utilizado atualmente nas indústrias petrolíferas, onde o maior percentual de remoção encontrado foi de 93,72%, sendo abaixo de valores encontrados pelo carvão ativado (99,92%; 98,68% e 95,78%). Os valores obtidos para a remoção de óleos na água produzida pelo carvão ativado também foi superior ao estudo de Costa *et. al.* (2015), que obteve uma remoção de hidrocarbonetos de 43% utilizando a turfa e 55% com o carvão ativado produzido a partir da casca do arroz, e ao estudo de Leite *et. al.* (2017), que obteve uma remoção de hidrocarbonetos de 90% para o fruto de pinheiro-da-praia “in natura”, 93% para o carvão ativado produzido a partir deste fruto e 86% para o carvão ativado comercial. Desta forma, é notório que

o carvão ativado proveniente da vagem da *Moringa oleífera* Lam apresentou melhor desempenho quando comparado aos da literatura.

As máximas capacidades de adsorção encontradas para o carvão foram de 133,91; 57,60; 26,84; 51,99 e 31,23 mg g⁻¹, para as massas de 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 g de carvão, respectivamente. Para menor massa de carvão ativado (0,1 g) pode-se observar uma maior quantidade de TOG adsorvida por grama de massa carvão. Com isso, mesmo com pequenas quantidades de carvão ativado pode-se adsorver grandes quantidades de óleos e graxas.

Conclusões

Este estudo revela que os experimentos de adsorção de óleos e graxas presentes na água produzida foram realizados com sucesso para a utilização de adsorventes como a vagem da *Moringa oleífera* Lam e o carvão ativado produzido através desta biomassa. A maior porcentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida utilizando a vagem “*in natura*” foi de 91,19%, obtendo TOG final de 19,04 ppm, se adequando aos limites estabelecido pela legislação brasileira para descarte desta água, a Resolução CONAMA nº 430. Para o carvão ativado, os resultados encontrados também se adequaram aos limites estabelecidos pela legislação, onde a maior porcentagem de remoção de óleos e graxas na água produzida foi de 99,92% e TOG final de 0,34 ppm. O valor encontrado pelo carvão foi maior que o encontrado pela casca de noz, 93,72%, adsorvente utilizado atualmente pelas indústrias petrolíferas. Considerando que a vagem utilizada não sofreu nenhum processo (térmico, químico, físico ou biológico) para melhorar sua adsorção encontrou um valor próximo ao da casca de noz.

A capacidade máxima de adsorção encontrada para a vagem “*in natura*” foi de 283,18 mg g⁻¹, já para o carvão ativado foi de 133,91 mg g⁻¹. Conclui-se, então, que os adsorventes utilizados neste trabalho possuem excelente capacidade de adsorção para remoção de óleos e graxas na água produzida, sendo uma alternativa viável para a utilização deles no tratamento de água produzida visando o descarte desta água.

Referências

ALSHARAA, A.; BASHEER, C.; ADIO, S. O.; ALHOOSHANI, K.; LEE, H. Removal of haloethers, trihalomethanes and haloketones from water using *Moringa oleifera* seeds. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 11, p. 2609-2618, 2016. ISSN 1735-1472.

AZIZ, N. A. A.; JAYASURIYA, N.; FAN, L. Adsorption Study on *Moringa Oleifera* Seeds and *Musa Cavendish* as Natural Water Purification Agents for Removal of Lead, Nickel and Cadmium

from Drinking Water. **IOPscience**, v. 136, n. 1, p. 10, 2016. ISSN 1757-899X.

BARBOSA, C. S.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. D. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BORGES, W. M. S.; ARANTES, A. C. C.; BIANCHI, M. L.; RESENDE, E. C. D.; GUERREIRO, M. C.; PERÍGOLO, D. M.; BOARI, P. V. Carvão Ativado de Resíduo de Madeira de Candeia: Produção, Caracterização e Avaliação do Potencial Adsorptivo. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 6, p. 1952-1967, 2015. ISSN 1984-6835.

BRASIL. **Resolução nº 430**. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, C. Brasília/DF: Ministério do Meio Ambiente 2011.

BRITO, M. J. P.; BORGES, M. V.; ALVES, M. F.; ALVES, A. N.; SANTOS, M. P. F.; JESUS, F. W. A. D. Síntese de carvão ativado a partir do caroço do umbu e sua aplicação na adsorção de corantes orgânicos. **Caderno de Ciências Agrárias**, v. 7, n. 2, p. 56-61, 2015. ISSN 2447-6218.

CAMPOS, W. K. S.; MACÊDO JUNIOR, R. O.; BUARQUE, F. S.; SILVA, D. P.; RUZENE, D. S. Estudo sobre as principais tecnologias para tratamento da água produzida. **Caderno de Graduação-Ciências Exatas e Tecnológicas-UNIT**, v. 1, n. 1, p. 141-152, 2012. ISSN 2316-3135.

COLDEBELLA, P. F.; VALVERDE, K. C.; BORTOLOZZO, F. G.; NISHI, L.; REZENDE, D.; SILVA, M. F.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; VIEIRA, A. M. S.; VIEIRA, M. F.; SANTOS, O. A. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da capacidade de adsorção de semente de Moringa oleífera Lam para remoção do herbicida atrazina em amostras aquosas. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 7490-7497, 2015. ISSN 2359-1757.

COSTA, P. D. D.; JEREMIAS, T. C.; MENEZES, C. T. B. Estudo de turfa e carvão ativado como adsorventes para remoção de hidrocarbonetos de meio aquoso. **Tecnologia e Ambiente**, v. 21, n. 1, p. 7, 2015. ISSN 2358-9426.

EVANGELISTA, G. F.; SILVA, A. M. S. D.; SOARES, I. M. S.; REIS, L. H. Q. D.; MUNHOZ, O. L. R. Adsorção de Cobre (Cu²⁺) em Efluente Sintético por Carvão Ativado das Sementes de Moringa oleífera LAM (CASMO). **Revista Pesquisa & Extensão**, v. 6, p. 63, 2016.

FONTANA, K. B.; CHAVES, E. S.; SANCHEZ, J. D. S.; WATANABE, E. R. L. R.; PIETROBELLI, J. M. T. A.; LENZI, G. G. Biossorção de Pb(II) por casca de urucum (*Bixa orellana*) em soluções aquosas: Estudo cinético, equilíbrio e termodinâmico. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1078-1084, 2016. ISSN 0100-4042.

GOLESTANBAGH, M.; PARVINI, M.; PENDASHTEH, A. Integrated systems for oilfield produced water treatment: The state of the art. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 22, p. 3404-3411, 2016. ISSN 1556-7036.

KALAVATHY, M. H.; MIRANDA, L. R. Moringa oleifera—A solid phase extractant for the removal of copper, nickel and zinc from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 188-199, 2010. ISSN 1385-8947.

LEITE, N. S.; SILVA, R. R. D.; MARQUES, J. J.; TAMBOURGI, E. B.; SILVA, M. S. Remoção de hidrocarbonetos de efluentes aquosos utilizando carvão ativado de cones de Casuarina equisetifolia. **Scientia Plena**, v. 13, n. 7, 2017. ISSN 1808-2793.

LINHARES, F. D. A.; MARCÍLIO, N. R.; MELO, P. J. Estudo da produção de carvão ativado a partir do resíduo de casca da acácia negra com e sem ativação química. **Scientia cum Industria**, v. 4, n. 2, p. 74-79, 2016. ISSN 2318-5279.

MAINA, I. W.; OBUSENG, V.; NAREETSILE, F. Use of Moringa oleifera (Moringa) Seed Pods and Sclerocarya birrea (Morula) Nut Shells for Removal of Heavy Metals from Wastewater and Borehole Water. **Journal of Chemistry**, v. 2016, p. 13, 2016. ISSN 2090-9063.

MELO NETO, R. R.; MORAIS, C. J. O.; SANTOS, F. K. G. D.; LEITE, R. H. D. L.; SANTOS, A. G. D. Remoção de querosene na mistura querosene/água, utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v. 10, n. 2, p. 113-117, 2015. ISSN 1981-8203.

MENEGHEL, A. P.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; TARLEY, C. R. T.; STANGARLIN, J. R.; RUBIO, F.; NACKE, H. Studies of Pb²⁺ adsorption by Moringa oleifera Lam. seeds from an aqueous medium in a batch system. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 1, p. 163-169, 2014. ISSN 0273-1223.

OLUGBADE, E. A.; OJESOLA, F. F.; GIWA, A. Treatment of Borehole Water Using Moringa oleifera Seed and Activated Carbon. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 2017, Trans Tech Publ. p.62-75.

PAIVA, E. M. D.; MAGALHÃES, R. R.; SANTOS, E. P. D.; GARNICA, A. I. C.; CURBELO, F. D. D. S. Remoção do óleo da água produzida sintética utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 749-754, 2015. ISSN 2359-1757.

PETROBRAS. Relatório Interno. **Carmópolis, SE**, 2017.

REIS, G. S. D.; LIMA, E. C.; SAMPAIO, C. H. Produção de carvão ativado a partir de lodo de esgoto doméstico e sua aplicação na adsorção do corante preto remazol 5 em solução aquosa. **e-xacta. Belo Horizonte.**, v. 8, n. 2, p. 15-23, 2015. ISSN 1984-3151.

SANTOS, E. V. D.; ROCHA, J. H. B.; ARAÚJO, D. M. D.; MOURA, D. C. D.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Decontamination of produced water containing petroleum hydrocarbons by electrochemical methods: a minireview. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8432-8441, 2014. ISSN 0944-1344.