

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Eficiência do Epicarpo da Laranja (*Citrus Sinensis*) na Remoção de Turbidez de Fluido Oleoso

AUTORES:

Matheus Vinícius Costa Pereira¹, Cinthia Silva Almeida¹, Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado¹, Ana Catarina Fernandes Coriolano², Antônio Souza Araujo³.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido-Departamento de Engenharia e Tecnologia¹
Universidade Potiguar - Laureate International Universities²
Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Instituto de Química³

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO EPICARPO DA LARANJA (*CITRUS SINENSIS*) NA REMOÇÃO DE TURBIDEZ DE FLUÍDO OLEOSO

Abstract

Oil is one of the most widely used energy sources in the world, but it causes environmental damage. In the extraction process, in addition to oil and natural gas, water is currently obtained, and this is called produced water. For different oil chemical compositions, the presence of organic and inorganic contaminants, such as salts and metals, is observed. Therefore, the need for treatment of this oil has become an important factor in the petroleum industry. Currently, adsorption has been studied for this purpose, as it is a technique that can be used on a surface of a porous solid. In Brazil, the agro-industrial sectors produce a large amount and diversity of waste, being one of the most environmental problems. From this, an orange epicarp research, discharged from several restaurants was collected and used as raw material for obtaining adsorbents, for subsequent application for removal of fluid turbidity in oils, adhering to the analysis of agroindustrial efficiency without water treatment in oil wells. For the preparation of the adsorbent, the epicarps were previously washed, oven dried, crushed, subjected to particle size separation. The obtained material was tested in both natural and hydrophobized form with carnauba wax, aiming to obtain a positive hydrophobization in the hydrocarbon adsorption. The experiments were performed in a finite bath using 3 and 5 grams of adsorbent in specific solution, and monitored the degree of turbidity. The initial turbidity of the synthetic fluid was 723 NTU and the thin bath tests were recorded after 80% using the orange epicarp in both natural and hydrophobized form. It was observed that the highest removal (87%) was applied to a larger mass of adsorbent (5g) in the natural form.

Keywords: adsorption, produced water, orange epicarp.

Introdução

O petróleo é um combustível fóssil que apresenta inúmeras utilidades e aplicações. Ele se caracteriza por ser matéria-prima ou constituinte de diversos produtos como plásticos, calçados, cosméticos e por possuir grande potencial energético. Entretanto, a utilização do petróleo não apresenta apenas aspectos positivos, pois na sua exploração e produção industrial, muitos impactos são gerados, por exemplo, os ambientais que são capazes de causar a morte de animais e plantas, além de comprometer a qualidade do solo, do ar e das águas (MARTINS *et al.* 2015).

Um dos subprodutos obtido no processo de extração do petróleo é a água de produção. Esta é composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de resíduos de aditivos químicos utilizados no processo de produção (FIGUEREDO *et al.*, 2014). Devido a essa complexidade na sua composição, a água produzida necessita de tratamento específico.

O tipo de processo a ser adotado para o tratamento da água produzida depende dos compostos que se deseja remover (MOTTA *et al.*, 2013). Dentre os métodos de tratamento mais utilizados, pode-se citar hidrociclones, osmose reversa, tratamento biológico, tratamento com membranas, adsorção dentre outros. A adsorção, atualmente, 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 (BARBOSA *et al.*, 2018). Diversos materiais podem ser utilizados como

adsorventes, como por exemplo, o carvão ativado, a turfa, a diatomita, restos orgânicos (epicarpo de frutos), dentre outros.

Além das pesquisas desenvolvidas com matérias adsorventes, outras então sendo desenvolvidas com materiais que possam atuar como agentes hidrofobizantes, ou seja, contribuir para que o adsorvente se torne um material com aversão a água e assim aumentar a capacidade de adsorção sobre os materiais presentes. O óleo de linhaça, a parafina e a cera de carnaúba vêm ganhando notoriedade no processo de hidrofobização. A cera de carnaúba foi à escolhida para esse trabalho, pois a mesma apresenta uma larga cadeia de hidrocarbonetos, ésteres dentre outros, que lhe confere alto poder de hidrofobização (BORBA *et al.*, 2013).

De acordo com Inyang *et al.*, (2012), são produzidos no Brasil diversos produtos e resíduos agroindustriais em virtude da grande produção agrícola do país. Entretanto, a disposição final dos resíduos gerados nestes setores transformou-se num sério problema ambiental. Logo, a utilização desses resíduos como adsorventes torna-se uma prática interessante e atualmente, muitos estudos vêm sendo conduzidos com a casca e o mesocarpo de diferentes frutos.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (2014), a laranja (*Citrus sinensis*) é produzida no Brasil em grande escala, e poderá atingir a marca de 17 milhões de toneladas em 2023/24. Entretanto, o alto consumo de laranja gera um grande acúmulo de lixo orgânico formado, principalmente, pelas cascas e, portanto, a resolução desse problema torna-se importante.

A casca de laranja é composta, principalmente, por pectina, hemicelulose, celulose e lignina (FENG; GUO; LIANG, 2010), e estes compostos possuem diversos grupos funcionais polares, como grupos carboxílicos e fenólicos que podem interagir em um processo biossorbitivo, fenômeno que ocorre na superfície de um adsorvente.

Diante do exposto, a pesquisa teve como objetivo a utilização de epicarpo da laranja (*Citrus Sinensis*), como adsorvente na remoção de turbidez de fluido oleoso, aplicando a técnica de adsorção, visando analisar a eficiência desse tipo resíduo no tratamento de água produzida em campos de petróleo.

Metodologia

Obtenção e Tratamento do Epicarpo da Laranja

O epicarpo da laranja foi obtido no restaurante universitário da UFERSA. O material foi lavado com água corrente, colocado para secar e em seguida triturado em liquidificador. Posteriormente, foi lavado abundantemente com água destilada, até a água do processo apresentar cor transparente (inicialmente era amarelada), em seguida foi seco em estufa a 100 °C.

Composição Química do Epicarpo da Laranja

A composição química do epicarpo da laranja foi obtida através de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu modelo EDX-820.

Classificação Granulométrica

O epicarpo triturado foi submetido à classificação granulométrica com auxílio de peneiras do tipo Tylor, objetivando utilizar nos ensaios de adsorção material na mesma faixa de granulometria. Nesse trabalho foi utilizado epicarpo triturado com faixa menor que 500 μ m.

Processo de hidrofobização

Parte do epicarpo da laranja foi submetido a tratamento com cera de carnaúba que apresenta alto poder de hidrofobização. Para cada grama do epicarpo, foram adicionados 20% em peso de cera.

Preparo do fluido

Um fluido aquoso com concentração de 20% de óleo diesel S500 foi preparado. O mesmo ficou sob agitação em agitador magnético 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 (fluido sintético) foi utilizada nos experimentos.

Ensaio em banho finito

Os experimentos de adsorção em banho finito foram realizados em Beckers de 250 mL na temperatura ambiente (30°C). Foram pesados 3g e 5g do epicarpo da laranja (natural e hidrofobizado) e colocados em contato com o fluido produzido, sob agitação em uma mesa agitadora durante 12 horas para permitir o contato de ambos. Ao fim da agitação, o material ficou em repouso por 1 hora, a fim de aguardar a decantação do epicarpo da laranja e com o auxílio de uma pipeta o fluido sobrenadante foi coletado para análise do potencial de adsorção do material.

Avaliação do Potencial de Adsorção

O potencial de adsorção do epicarpo da laranja foi avaliado qualitativamente, através da técnica alternativa da turbidez utilizando um turbidímetro AP 2000 W da PoliControl. Foi analisada a turbidez do fluido antes e após o contato com o adsorvente e os valores obtidos foram expressos em NTU (*Nephelometric Turbidity Unity*). As análises foram sempre realizadas logo após a coleta das amostras de modo a evitar modificações na temperatura e pH das mesmas, e consequentemente causar alterações na turbidez.

Resultados e Discussão

A análise química por fluorescência de raios X forneceu a relação dos elementos constituintes da amostra com a sua proporção na forma de óxidos. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1. Verificou-se que o epicarpo da laranja possui, como elemento principal o CaO (mais de 73%), além disso, observam-se outros óxidos com teores acima de 5%, como MgO (9,627%), SrO (6,880%) e K₂O (5,725%).

Tabela 1. Composição química do epicarpo de laranja.

Componente	Concentração (%)
CaO	73,147
MgO	9,627
SrO	6,880
K ₂ O	5,725
ZnO	1,225
Fe ₂ O ₃	1,225
SO ₃	0,634
SiO ₂	0,623
CuO	0,465
NiO	0,449
Σ (somatório)	100

De acordo com os dados da Tabela 1, observa-se uma predominância de óxidos de metais alcalino terrosos, evidenciando a presença de sítios básicos de adsorção no material. Cruz (2018) realizou síntese e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono. No trabalho foram obtidas capacidades de adsorção para o MgO e CaO de 103 e 126 µmol/g, respectivamente. O autor obteve um diâmetro médio de partícula de 94 nm e área superficial de 19 m²/g para o CaO.

O fluido oleoso produzido apresentou uma turbidez inicial de 723 NTU. Após o mesmo ser colocado em contato com o epicarpo da laranja foram obtidos resultados de remoção da turbidez superiores a 83% para os materiais na forma natural e hidrofobizada. O maior percentual de remoção ocorreu quando foi utilizado 5 gramas de epicarpo natural. De acordo com os resultados, a hidrofobização não teve relevância no processo, tornando-se desnecessária.

Os resultados do processo de adsorção utilizando o epicarpo da laranja são apresentados na Tabela 2 e Figura 1.

Tabela 2. Valores de remoção de turbidez obtidos utilizando o epicarpo da laranja como adsorvente.

Adsorvente	Massa (g)	Turbidez (NTU)	% Removido
Epicarpo de laranja hidrofobizado	3	101	86,0
Epicarpo de laranja natural	3	108	85,1
Epicarpo de laranja hidrofobizado	5	120	83,4
Epicarpo de laranja natural	5	94	87,0

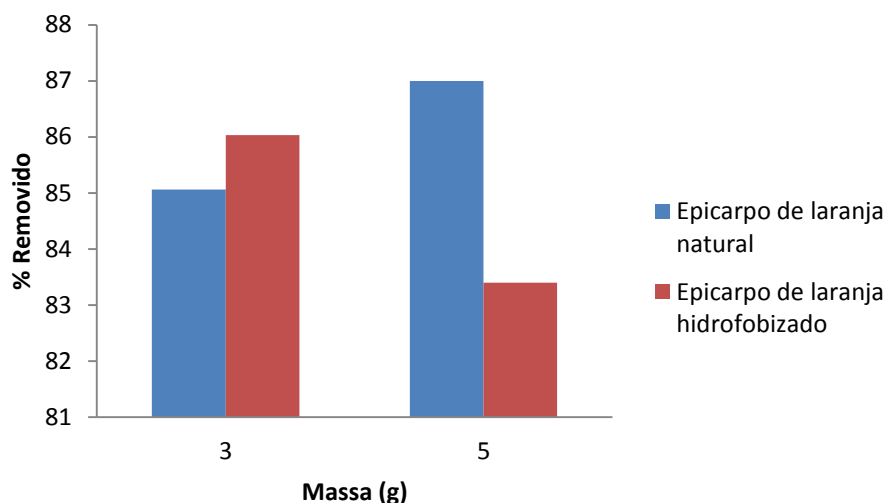


Figura 1. Percentual de turbidez removido utilizando epicarpo de laranja.

Conclusões

Os resultados obtidos com a utilização do epicarpo da laranja na remoção da turbidez de fluido oleoso foram bastante significativos. Verificou-se que o material na forma natural e hidrofobizada reduziu a turbidez do fluido oleoso em percentuais acima de 80%, sendo que o melhor resultado foi obtido utilizando 5 gramas de epicarpo na forma natural (87% de remoção). Logo, conclui-se que o uso de epicarpo da laranja como adsorvente apresenta potencial para ser empregado no tratamento da água produzida em campos de petróleo, como também, pode contribuir para diminuição de problemas relacionados a disposição final de lixo orgânico.

Agradecimentos

À Universidade Federal Rural do Semi-Árido-UFERSA e ao CNPq pela concessão da bolsa. À Universidade Federal do Rio Grande do Norte pela análise da composição química do epicarpo.

Referências Bibliográficas

BARBOSA, A. F. F; FREIRE, F. I. D. C.; MOTA, A. L. N; GOMES, K. K. P; DELGADO R. C. D. O. B. Uso de planejamento experimental na otimização das variáveis do processo de adsorção com turfa para remoção da turbidez de efluente oleoso. Conepetro, Salvador, 2018.

BORBA, L. L. S.; OLIVEIRA, M. F. D.; MELO, M. A. F.; MELO, D. M. A.; PERGHER, S. B. C. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofobizados com cera de carnaúba. PERSPECTIVA, Erechim. v.37, n.139, p. 37-46, 2013.

CRUZ, A. G. Síntese, caracterização e aplicação dos óxidos de cálcio e magnésio nanoestruturados na adsorção de dióxido de carbono. 2018. 146f. Dissertação (Mestrado Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) – Universidade Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

FENG, N.C.; GUO, X.Y.; LIANG, S., Enhanced Cu (II) adsorption by orange peel modified with sodium hydroxide, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, English Ed. 20: 146–152, 2010.

FIGUEREDO, K. S. L.; MARTÍNEZHUITLE, C. A.; TEIXEIRA, A. B. R.; PINHO, AL. S.; VIVACQUA, C. A.; SILVA, D. R. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil. Journal of Petroleum Science and Engineering, 116: pp.109-114, 2014.

INYANG, M. GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; CAO, X.. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. Bioresource Technology. v.110, n.1, p.50-56, abr. 2012.

MARTINS, S. S. S, M. P. SILVA, M. O. AZEVEDO e V. P. SILVA. Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. HOLLOS, Ano 31, Vol. 6, jun./nov. 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Projeções do Agronegócio – Brasil 2013/2014 a 2023/2024. 2014. http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/file/projecoes_2013-2014_2023-2024.pdf, acessada em setembro 2019.

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