

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

A UTILIZAÇÃO DA CASCA DA LARANJA (*Citrus sinensis*) NA BIOABSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS DA ÁGUA PRODUZIDA DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA TÉCNICA ICP OES.

AUTORES:

Jayra Maria Silva Lima¹, Larissa Sobral Hilário², Raoni Batista dos Anjos², Prof Djalma Ribeiro da Silva², Msc. José Renato Matos Sucupira Cunha¹, Msc. Paulo Salgado Zenha Carneiro¹

INSTITUIÇÃO:

- 1- Centro Universitário do Maranhão – CEUMA
- 2- Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN

A UTILIZAÇÃO DA CASCA DA LARANJA (*Citrus sinensis*) NA BIOABSORÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS DA ÁGUA PRODUZIDA DE RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA TÉCNICA ICP OES.

Abstract

The water produced from the oil reservoirs has characteristic properties, such as high salt content, organic contaminants such as oil and grease, and inorganic as well as heavy metals. When discarded improperly it can cause impacts to the environment. The objective of this research was to evaluate the use of orange peel (*Citrus Sineses*) as adsorbent in water produced, contaminated by heavy metals. In order to investigate this issue, a statistical analysis was done using the PSPP software, where three adsorbent masses (0.1, 0.25 and 0.5 g) were used in solutions containing the metals (Pb, Fe, Zn, Ni and Mn) in concentrations of 2.5 to 10 mg L⁻¹. The metal analyzes were performed in an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-OES) using 25 mL of a dilute solution of each metal under study. The solutions used for determination were previously stirred for 60 min and then filtered. The analysis of the response surfaces indicated that the higher the adsorbent mass, the higher the adsorption rate. From the answers obtained, the orange peel showed the influence that exerts on the metals through the analyzed results varying from 53% to 86% of removal. The orange peel powder proved to be suitable as an adsorbent material for use in the removal of heavy targets in aqueous medium. The methodology presented can be an additional alternative in the removal of other metals in industrial liquid residues, consequently, as decontaminant of areas with high index of potentially toxic metals in the lotic environment.

Key- words: Heavy metals. Orange skin. Adsorption. PSPP software.

Introdução

Durante a extração do petróleo tem-se a retirada de água adjunta ao óleo e ao gás. Essa água de produção, também chamada de água produzida (carreada) tem origem das estruturas geológica (água de formação) ou água de injeção dos métodos de recuperação de petróleo (FERNANDES JR, 2006).

A indústria petrolífera oferece diferentes segmentos que podem acarretar impactos ao meio ambiente por meio da poluição direta ou indireta. No segmento de exploração de petróleo e gás (plataformas *onshore* e *offshore*), a água produzida é o poluente que mais se predomina, devido a quantidade expressiva do seu volume e à sua composição tóxica (CUNHA *et al.*, 2007).

Entre as propriedades mais significativa da água produzida, destacam-se o seu elevado quantitativo de sais e a presença de constituintes orgânicos, especificamente, óleo e graxa. Uma manutenção inapropriada da água produzida provoca impactos prejudiciais ao meio ambiente, que envolvem a poluição de aquíferos e a contaminação de corpos d'água, até mesmo destruições ao solo, à fauna, à flora, à saúde humana chegando a ter prejuízos à própria produção de petróleo (VIEIRA, 2011).

Vários metais podem ser encontrados na água produzida, a maioria em concentrações mais elevadas que as encontradas em água do mar de ambiente despoluído. Por exemplo: chumbo, zinco, cobre, cádmio e níquel podem estar presentes em concentrações mais de 1.000 vezes acima das encontradas na água do mar natural (SWAN *et al.*, 1994).

Uma técnica bastante usada para a remoção de contaminantes de soluções aquosas é a adsorção em materiais adsorventes, ou seja, a utilização de um material capaz de reter íons ou moléculas dos poluentes em sua superfície. Porém, uma gama de fatores deve ser levada em conta para que este processo seja viável: o material utilizado deve ser de baixo custo, alta disponibilidade e apresentar elevada capacidade de adsorção (BRANDÃO e DOMINGOS, 2006; VIEIRA *et al.*, 2011).

Muitas biomassas apresentaram-se eficaz na retirada de poluentes aquosos, por exemplo resíduos de castanha (YAO *et al.*, 2010), cascas de amendoim (LIU *et al.*, 2010), cascas de arroz (MIMURA *et al.*, 2010), bagaço de cana-de-açúcar (SANTOS *et al.*, 2011), resíduos de laranja (SOUZA *et al.*, 2012), dentre outros materiais.

Entre os resíduos da laranja, tem as cascas que sobressaem por ser um subproduto da produção de sucos, avaliado como um resíduo agroindustrial adquirido em maior quantidade no Brasil. Apesar de ser utilizada na produção de alimentos para ruminantes, pode ser usado para outros efeitos, tendo como exemplo, a retirada de corantes de efluentes industriais (FIORENTIN *et al.*, 2010; SOUSA *et al.*, 2012).

A casca da laranja contém 16,9% de açúcares solúveis, 9,21% de celulose, 10,5% de hemicelulose e 42,5% de pectina como o elemento mais significativo. Os açúcares solúveis da casca de laranja são glicose, frutose e sacarose. Os polissacarídeos insolúveis da parede celular da casca de laranja são compostos de pectina, celulose e hemicelulose (ricas em ácido galacturônico, arabinose, galactose e pequenas quantidades de xilose, ramnose e glicose), além do óleo essencial, e o D-Limoneno (GROHMANN; CAMERON; BUSLIG, 2005).

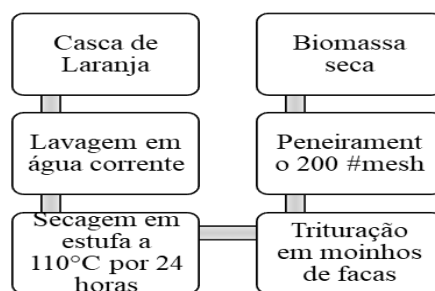
É utilizado biomassas para a produção de novos compostos químicos com aproveitamento energético estando unido a uma ampla sustentabilidade e a possibilidade de comercialização de seus subprodutos, sendo um dos fundamentais processos de conversão a pirólise (BRIDGWATER *et al.*, 1999; HUANG *et al.*, 2011). À vista disto, Santos (2015) sugere avaliar a produção e utilização de um adsorvente proveniente da casca de laranja, como uma alternativa de tratamento de contaminantes de água.

O presente trabalho visa diminuir a poluição e uma provável descontaminação da água produzida de reservatórios de petróleo, tendo como objetivo conhecer a eficácia da casca de laranja como adsorvente para atuar como agente de descontaminação de metais potencialmente tóxicos da água produzida de reservatórios de petróleo.

Metodologia

A pesquisa é de caráter experimental e tem como objetivo apresentar o estudo de métodos e equipamentos utilizados nas análises. A Figura 1 tem-se as etapas do processo de pulverização da biomassa.

Figura 1– Fluxograma do processo de pulverização da biomassa.



Fonte: Fluxograma elaborado pelo autor.

A etapa inicial deste trabalho investigou a possibilidade da utilização da biomassa da casca de laranja do tipo Pêra (*Citrus sinensis*), que é tida como a mais significativa na espécie cítrica brasileira no processo de adsorção dos metais pesados (DONADIO, 1999). Primeiramente as cascas de laranja foram lavadas em água corrente para que os resíduos não interferissem nos resultados e postas ao sol durante alguns dias, para diminuir sua umidade tornando-as quebradiças. Em seguida foram levadas a estufa de secagem e esterilização Solab (modelo: 1000), à temperatura de 110°C durante 24h.

Após esse processo as cascas foram batidas em um liquidificador industrial, sendo perceptível que utilizando desse meio iria ocorrer a perda de um valor significativo de massa, passando então a utilizar um moinho de facas Bermar (modelo: 03 - NR), no qual deixaria as mesmas em pequenas partículas, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 – Moinho de facas Bermar



Fonte: Foto elaborada pelo autor.

Passante em uma peneira ABNT nº. 200 com o intuito de reduzir a dimensão das partículas e expandir a área superficial de contato, deixando-o a solução mais homogênea, fazendo com que a mesma seja mais representativa, a massa já pode ser utilizada como um solvente (BROWN e GALLAGHER, 1998).

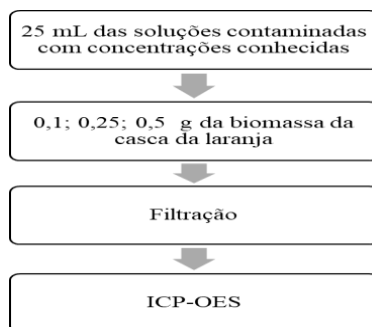
3.1 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE METAIS PESADOS COM CONCENTRAÇÕES CONHECIDAS

Para a preparação das soluções de concentrações conhecidas com os metais, utilizou-se uma micropipeta Brand (1-10mL) para obter concentrações precisas de 2,5 ppm, 5 ppm e 10 ppm de zinco (Zn), chumbo (Pb), manganês (Mn), ferro (Fe) e níquel (Ni) todos da marca Accu Standard com concentrações de 1000 µg/mL. Os metais foram adicionados separadamente de acordo com o seu tipo e concentração em balões de 100 mL e avolumados até o menisco com água destilada.

3.2 CINÉTICA DA ADSORÇÃO

Para o desenvolvimento da pesquisa necessitou-se seguir etapas da cinética de adsorção, apresentada na Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da cinética de adsorção.



Fonte: Fluxograma elaborado pelo autor.

Foram adicionadas três proporções diferentes da farinha da casca da laranja, sendo, 0,1g, 0,25g e 0,5g a cada 25 mL de cada solução preparada, sendo agitadas mecanicamente por uma mesa agitadora Solab (modelo: SL-180/DT) a 110 rpm por 60 minutos. As amostras foram filtradas em um processo lento com cerca 120 segundos de duração.

Após esse procedimento os filtrados foram analisados em um espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES) Thermo Scientific (modelo: ICAP 6300 Duo) como mostrado da Figura 4.

Figura 4 - Quantificação dos metais pelo ICP-OES



Fonte: Foto elaborada pelo autor.

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Após o procedimento experimental o ICP-OES gera relatórios quantificando os metais presentes na solução, sendo recolhidos todos os dados presentes. Para a análise desses dados quantitativos foi utilizado um software computacional gratuito GNU PSPP 0.10.5, através dos métodos dos mínimos quadrados.

As análises dos testes realizados envolvem a estatística de significância e análises multivariadas, por meio dos testes de correlação de variáveis e regressão Linear, para identificar se a casca da laranja influencia na remoção dos metais potencialmente tóxicos da água produzida.

Resultados e Discussão

Para a realização desta pesquisa, construiu-se por meio de dados coletados pelo espectrômetro de emissão óptica com plasma induzido acoplado (ICP-OES), uma análise do comportamento dos metais em relação a massa, sendo emitidos relatórios, no qual vem apresentando o limite de detecção, quantificação do equipamento e o valor real do metal presente na solução. Após a coleta dos dados, os mesmos foram organizados e separados de acordo com suas massas e concentrações iniciais e finais, conforme demonstrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Massas e concentrações finais e iniciais.

Massa do adsorvente (g)	Concentração inicial dos metais (ppm)	Chumbo (ppm)	Ferro (ppm)	Zinco (ppm)	Níquel (ppm)	Manganês (ppm)
0,1	2,5	0,117	1,413	0,627	0,733	0,717
0,5	2,5	0,16	3,565	0,823	0,301	0,626
0,1	10	0,3	8,755	7,499	7,048	8,288
0,5	10	0,445	5,204	3,377	0,168	3,233
0,25	5	0,258	3,731	1,824	1,893	1,625
0,25	5	0,303	3,487	1,869	2,131	1,777
0,25	5	0,241	3,314	1,876	1,985	1,666

Fonte: Tabela elaborada pelo autor

Em seguida, todos os dados coletados foram recolhidos para serem plotados em um software estatístico PSPP para a realização das análises quantitativas, sendo primeiramente definido suas variáveis, como: a casca da laranja e os metais presentes nas amostras (chumbo, ferro, níquel, zinco e manganês).

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

Obteve-se como primeiro resultado da análise estatística uma matriz de correlação entre as variáveis acima, cujo objetivo foi saber se a casca da laranja influencia estatisticamente no nível de adsorção dos metais, como pode ser observado na Quadro 1. Através desta matriz podemos observar uma “bi variância” entre os dados analisados. Cada variável apresentou diferenças, mas, por meio da correlação os dados foram analisados e pode-se medir o grau de relação linear entre um par de itens.

Quadro 1 – Correlação de variáveis para influência da casca da laranja.

		MN	NI	FE	Casca de Laranja	PB	ZN
Manganês (MN)	Pearson Correlation	1,00	0,88	0,95	0,83	0,47	1,00
	Sig. (2-tailed)		0,008	0,001	,022	0,293	,000
	N	7	7	7	7	7	7
Níquel (NI)	Pearson Correlation	0,88	1,00	0,79	0,53	0,15	0,87
	Sig. (2-tailed)	0,008		0,033	0,225	0,755	0,012
	N	7	7	7	7	7	7
Ferro (FE)	Pearson Correlation	0,95	0,79	1,00	0,84	0,56	0,97
	Sig. (2-tailed)	0,001	0,033		0,017	0,194	0,000
	N	7	7	7	7	7	7
Casca de laranja	Pearson Correlation	0,83	0,53	0,84	1,00	0,86	0,86
	Sig. (2-tailed)	0,022	0,225	0,017		0,013	0,014
	N	7	7	7	7	7	7
Chumbo (PB)	Pearson Correlation	0,47	0,15	0,56	0,86	1,00	0,52
	Sig. (2-tailed)	0,293	0,755	0,194	0,013		0,233
	N	7	7	7	7	7	7
Zinco (ZN)	Pearson Correlation	1,00	0,87	0,97	0,86	0,52	1,00
	Sig. (2-tailed)	0,000	0,012	0,000	0,014	0,233	
	N	7	7	7	7	7	7

Fonte: Elaborado pelo autor

O objetivo principal deste tipo de análise é descrever as relações de covariância entre as variáveis analisadas em relação a uma variável dependente. Ela serve para avaliar a força e direção da relação entre os itens analisados, esses valores que podem ser observados vão de -1 (correlação perfeita negativa) até 1 (correlação perfeita positiva), quanto mais próximo a 1 significa uma maior possibilidade de as variáveis avaliadas medirem as mesmas habilidades e características.

Depois de realizar a matriz de correlação foi feita a regressão linear multivariada com todos os coeficientes selecionados, e a partir desta regressão se determinou como variável dependente a Casca da Laranja, colocando as demais variáveis (metais: chumbo, ferro, níquel, zinco e manganês) como independentes, justificando a influência que a casca da laranja exerce sobre os metais através dos resultados desta análise.

O teste estatístico para regressão linear, gerou um resíduo da regressão, esse resíduo representa as variáveis no qual a casca de laranja não possui relação de dependência, portanto, não foram aproveitadas no resultado da regressão. Os resultados gerados analisados a seguir representam apenas as variáveis que possuem uma relação comprovada da influência da casca da laranja.

Como resultado da regressão linear obtemos um erro, esse erro é padrão na regressão. No Quadro 2 podemos observar que o valor do erro para o teste realizado entre os metais que variam de 0,6% a 2,20% dentro do intervalo de confiança (varia de 0 até 0,05). Logo, a hipótese de que as variáveis interagem para esse modelo de regressão linear é aceito.

Quadro 2 – Regressão linear multivariada, erro padrão.

	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
MANGANÊS	0,83	0,68	0,62	1,65
FERRO	0,84	0,71	0,65	1,35
CHUMBO	0,86	0,74	0,69	0,6
ZINCO	0,86	0,73	0,68	1,33
NÍQUEL	0,53	0,28	0,13	2,20

Fonte: Elaborado pelo autor

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

Por meio do coeficiente de regressão para as três variáveis descritas anteriormente, apresentou-se outros dois testes: Teste “F” e teste “T”. O teste F é uma análise da variância, feita pela soma dos quadrados de cada variável, dependente e independente.

Quadro 3 – Regressão Linear Multivariada, Coeficientes de influência que a casca da laranja exerce sobre os metais.

(Constant) Casca de Laranja	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Erro padrão	Beta		
Manganês	-1,46	1,37	0,00	-1,06	0,330
	0,70	0,21	0,83	3,28	0,022
Ferro	0,69	1,12	0,00	0,61	0,562
	0,62	0,18	0,84	3,51	0,017
Chumbo	0,09	0,05	0,00	1,87	0,111
	0,03	0,01	0,86	3,79	0,013
Zinco	-1,13	1,11	00	-1,01	0,349
	0,64	0,17	0,86	3,72	0,14
Níquel	-,22	1,83	0,00	-,12	0,907
	0,40	0,29	0,53	1,38	0,225

Fonte: Elaborado pelo autor

O teste “t” apresenta a diferença entre as médias das variáveis dependentes e independentes. Determinando a relação entre essas diferenças, o teste “t” só é aceito se for menor ou igual a 0,05 (5%), acima deste valor se rejeita a modelagem das variáveis. Para a variável descartada foi encontrado um valor correspondente a 0,22 (22%) para o metal níquel estando muito fora do intervalo de confiança, pois aconteceu a adsorção do metal (53% de remoção) até certo ponto, em seguida a casca de laranja atingiu seu nível de saturação mais rápido para o níquel em relação aos outros metais, com isso rejeita-se a hipótese experimental e aceita hipótese nula, logo, a casca da laranja exerce uma influência estatisticamente significativa.

Por meio dos valores obtidos nos testes, aceita-se a hipótese de que a casca da laranja está exercendo influência de 83% manganês, 84% ferro, 86% chumbo e 86% zinco no seu nível de adsorção, assim, interagindo para este modelo de regressão linear multivariada, tendo em vista que se as análises continuassem com concentrações mais elevadas.

Conclusões

O presente trabalho analisou uso da casca da laranja como agente de descontaminação de metais potencialmente tóxico da água produzida de petróleo. Os resultados obtidos nas etapas executadas neste trabalho, indicam que a casca da laranja exerce influência de 83% manganês, 84% ferro, 86% chumbo e 86% zinco de remoção estando todos no intervalo de variância que só é aceito se for menor ou igual a 0,05 (5%) sendo estatisticamente aceito a hipótese experimentalmente e rejeitada a hipótese nula.

Para o níquel ocorreu um nível de saturação mais rápido da casca em relação aos outros metais tendo um nível de significância de 0,22 (22%) estando fora do intervalo de confiança, tendo um valor 53% de remoção do mesmo, com isso foi rejeitado a hipótese experimental e aceito a hipótese nula, pois a casca exerce uma influência estatisticamente significativa.

Tendo em vista a quantidade excessiva de água produzida gerada durante a extração e produção de petróleo é necessário um meio de tratamento no qual remova as matérias orgânicas e inorgânicas, pois se descartada de maneira incorreta pode causar danos ao meio ambiente, com isso foi possível observar que o método de tratamento proposto mostrou-se eficiente para a retirada de metais pesados pois o menor valor alcançado na remoção foi de 53% e quimicamente falando é um valor relevante pois acima de 30% já é considerado um remoção positiva.

Referências Bibliográficas

BRANDÃO, L. H.; DOMINGOS, F. **Fatores Ambientais para a Floração de Cianobactérias Tóxicas**. Saúde & Ambiente em Revista, Duque de Caxias, v.1, n.2, p.40 - 50, 2006.

CUNHA, G. M. A; EVANGELISTA NETO, A.A; MEDEIROS, G. G. D; SILVA, D. N; MOTA, A. L. N; CHIAVONE FILHO, O. **Uso do processo foto – feton no tratamento de águas produzidas em campos de petróleo: Um estudo de caso**. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS. 4, Campinas – São Paulo. Trabalhos Técnicos, São Paulo, 2007.

FERNANDES JUNIOR, W. E. **Projeto e Operação em Escala Semi-industrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

FIORENTIN, L. D. F. **Remoção de corante de efluentes da indústria têxtil utilizando processos com membranas e adsorção em bagaço de laranja**. 142 p. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UEM, 2009.

GROHMANN, K.; CAMERON, R. G.; BUSLIG, B. S. **Fractionation and pretreatment of orange peel by dilute hydrolysis**. Bioresource Technology, Trivandrum, v. 54, p. 129-141, 2005.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. **Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells**. Carbohydrate Polymers, v. 81, p. 335-339, 2010.

MIMURA, A. M. S.; VIEIRA, T. V. A.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. F. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺**. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010.

SANTOS, V. C. G.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Copper ions adsorption from aqueous medium using the biosorbent sugarcane bagasse in natura and chemically modified**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 216, n. 1/4, p. 351-359 2011.

SOUZA, J. V. T. M.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados**. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 33, n. 1, p. 03-16, 2012.

SWAN, J, M; NEFF, J.M; YOUNG, P. C. (eds.) **Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – The findings of an Independent Scientific Review**. Australian Petroleum Exploration Association, Sydney, p. 696, 1994.

VIEIRA, V. M. **Água produzida no Segmento onshore de petróleo–caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento**. Dissertação de Mestrado. 2011. Centro de pesquisa em geofísica e geologia, Instituto de Geociências. Universidade Federal da Bahia. Salvador–BA.

YAO, Z. Y.; QI, J. H.; WANG, L. H. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell**. Journal of Hazardous Materials, v. 174, p. 137-143, 2010.