

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do Processo de Coagulação/Floculação de Água Produzida Utilizando a *Moringa Oleifera* Lam como Coagulante Natural

AUTORES:

Claudia Ramos Santana, Eliane Bezerra Cavalcanti, Gabriel Francisco da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe - UFS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE COAGULAÇÃO/FLOCULAÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO A *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE NATURAL

Abstract

An oilfield lifecycle naturally exhibits a transition time when it becomes exhausted, since forward large water to oil ratios starts to be experienced, due to the proper conditions of oil reservoir or as a result of water injection with the purpose of oil secondary recovering. Its production is accompanied by significant production of water, commonly known as produced water, which is the largest volume of waste in the process of exploration and production of oil. The development of new technologies for produced water treatment or the improvement of the existing ones is an issue of great importance to the petroleum industry development, minimizing environmental impacts. . In cases where the effluent needs coagulation, this step becomes an important point to any downstream processing technology. The use of environmentally correct coagulants represents an alternative way to the treatment of sewage and has demonstrated some advantages compared with chemical coagulants. The genus *Moringa*, particularly the species *oleifera* Lam, stands out as one of the most promising natural coagulants, while seven species have demonstrated the effect coagulant. Therefore, this paper proposes the evaluation of the coagulation/flocculation of water produced using seeds of *Moringa oleifera* Lam as a natural coagulant. The experiments were performed in Jar Test, with a variation of the concentration of *Moringa oleifera* Lam between 0.05 to 3.5 g/L in samples of synthetic produced water (SPW) and real produced water (RPW) to determine the optimal concentration of coagulant and check its action in emulsions prepared with and without addition of NaCl. Tests were performed by setting up the concentration of *Moringa* and to varying concentrations of NaCl at 30.000, 35.000, 40.000, 45.000 and 50.000 ppm, to verify the performance of the coagulant at different concentrations of NaCl. Following tests were made for optimization of pH of the synthetic emulsion, setting up a optimum concentration of *Moringa* and the pH was varied. Finally, an assessment was made of the kinetics in the Jar Test with synthetic emulsion, using the optimum condition of concentration of the *Moringa* in each of six jars. It is a percentage of removal of almost 95% of oil in emulsions prepared without the addition of NaCl to a concentration of *Moringa* of 0.1 g/L and about 92% in emulsions prepared with the addition of NaCl to a concentration of *Moringa* of 2.5 g/L. In determining the optimal concentration of *Moringa*, it was found that the concentration used for removal of oil in samples of SPW is higher than for samples of RPW, and the SPW to a concentration of 2.5 g/L and the RPW 1.5 g/L, probably due to the interaction of the coagulant agent with the other components of the RPW. With respect to pH, it can be observed that the percentage removal of oil/water with the addition of *Moringa* is independent of the pH of the emulsion, confirming data from literature. The use of *Moringa oleifera* Lam coagulant agent had very significant results in the treatment of produced water, can be considered as an alternative coagulant to the treatment.

Introdução

A produção de óleo e gás é acompanhada de significativa produção de água, normalmente conhecida como água produzida, sendo esta o rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo. Sabe-se que, durante a vida econômica de um poço de petróleo, o volume de água pode chegar a exceder dez vezes o volume de óleo (HENDERSON *et al.*, 1999).

Segundo Thomas (2001), no processo de produção de petróleo um dos contaminantes mais indesejados é a água. A quantidade dessa água produzida associada aos hidrocarbonetos varia em função de uma série de fatores, como as características do reservatório de onde os fluidos são produzidos, idade dos poços produtores e os métodos de recuperação utilizados.

O desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento da água produzida ou ainda o aperfeiçoamento das existentes é de extrema importância para que a indústria de petróleo continue a se expandir, minimizando os impactos ao meio ambiente.

De acordo com Spinelli (2001), quando a água a ser tratada necessita da coagulação, essa etapa passa a ser um ponto importante, em qualquer tecnologia de tratamento.

Os termos coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. Especificamente, a coagulação é um processo químico usado para desestabilizar as partículas coloidais. Adiciona-se um agente químico para gerar íons carregados positivamente na água, que contém colóides carregados negativamente. Como resultado, ocorre uma redução na repulsão existente entre as partículas (SILVA, 2005). Na floculação ocorre a agregação das partículas em suspensão. Essa aglomeração se dá em função das forças de *Van Der Waals*. A formação dos flocos pode ocorrer de maneira espontânea, apenas pelos sucessivos choques entre as várias partículas presentes, desde que o sistema possua energia disponível para tal, decorrente da agitação do sistema. No entanto, uma agitação muito intensa pode fazer com que os flocos formados se desagreguem espontaneamente. Sendo assim, não há necessidade de agitação tão intensa quanto aquela utilizada na mistura rápida.

Muitos agentes coagulantes são usados nos processos de tratamento de água, como os coagulantes inorgânicos (sais de alumínio e ferro), polímeros orgânicos sintéticos e naturais (CARDOSO, 2007).

O sulfato de alumínio é amplamente utilizado no mundo todo como coagulante, mas recentemente seu uso tem sido discutido, em função de haver evidências de que o Mal de *Alzheimer* pode estar associado ao alumínio presente na água destinada ao consumo humano. Além disto, o alumínio não é biodegradável, podendo ocasionar problemas de disposição e tratamento do lodo gerado (MORAES, 2004).

Muitos países em desenvolvimento dificilmente podem suportar os elevados custos dos produtos químicos importados para o tratamento de águas residuais. Neste contexto, um coagulante ambientalmente correto e barato apresenta uma alternativa viável para o tratamento de águas residuais.

Sendo assim, em vários países, inúmeras plantas estão sendo utilizadas como coagulantes/floculantes naturais, onde alguns biopolímeros vêm sendo investigados mais intensamente que outros, como é o caso da *Moringa oleifera* Lam, da quitosana e do tamarindo (DA SILVA *et al.*, 2003).

Este estudo propõe a avaliação do processo de coagulação/floculação de água produzida utilizando a *Moringa oleifera* Lam com o objetivo de verificar a sua eficiência como agente coagulante neste tipo de efluente.

Metodologia

Preparo da Água Produzida Sintética

A água produzida sintética foi preparada utilizando amostras de óleo provenientes do campo de Bonsucesso.

Para cada litro de água destilada, foram adicionados 35 g de NaCl P.A da *Synth* e cerca de 100 gotas de óleo. A geração da emulsão foi feita empregando-se o homogeneizador Ultra Turrax T50, a uma rotação de 6.000 rpm, por um tempo de 15 minutos.

Preparação do Agente Coagulante

As sementes de *Moringa oleifera* Lam foram adquiridas na Ambiental: Produto Natural e Orgânico, que fica localizada na cidade de Aracaju/SE, durante todo o processo experimental, para que os resultados obtidos não fossem comprometidos por perda da eficácia do princípio ativo

coagulante. Inicialmente, removeram-se as asas e a casca das sementes e em seguida, foram trituradas em um moinho, de forma que um material homogêneo fosse obtido. O óleo contido nas sementes foi extraído com n-hexano P.A. da *Synth*, através de um sistema de extração usando soxhlet. Após um tempo de 3 horas de extração a torta da moringa foi colocada em uma estufa de secagem da TECNAL modelo TE 397/5 a 40°C, pois o limite de tolerância para não degradar a ação das proteínas é de 60°C, por um período de 24 horas, tempo suficiente para a massa ficar constante. Foi feita a caracterização granulométrica através do método da peneiração onde foram utilizadas 6 peneiras com malhas de 1,18mm, 0,59mm, 0,42mm, 0,250mm, 0,149mm e 0,074mm.

Teste de Coagulação

Os testes para determinação da concentração ótima de moringa foram conduzidos usando um equipamento Jar Test analógico modelo HD-110 A6 de seis provas, com regulador de rotação das hastes misturadoras. Variou-se a concentração de moringa na água produzida sintética, em temperatura ambiente (25° C) preparada com e sem adição de NaCl.

Submeteu-se o sistema à rotação rápida (120 rpm) por 10 minutos e em seguida à rotação lenta (60 rpm) por 20 minutos.

Deixou-se descansar por 1h e 30 min, para que houvesse decantação e/ou flotação das partículas e retirou-se uma alíquota de 25 mL do centro do jarro, evitando o mínimo de perturbação e analisou-se a concentração de óleo das amostras. Os níveis de concentração de moringa para as emulsões sem e com adição de NaCl foram de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g/L; e a concentração de NaCl utilizado foi de 30.000 ppm.

Utilizando-se a concentração ótima determinada anteriormente, fez-se um novo estudo da concentração próxima a este valor com intervalos entre 0,25; 0,20; 0,15; 0,10 e 0,05 g/L, para a emulsão sem adição de NaCl, e no intervalo entre 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 g/L, para a emulsão com adição de NaCl, buscando-se a verificação da existência de um ponto de máxima eficiência de remoção de óleo.

Foram realizados ensaios fixando-se a concentração de moringa e variando-se a concentração de NaCl em 30.000, 35.000, 40.000, 45.000 e 50.000 ppm, para verificar o comportamento do coagulante em diferentes concentrações de NaCl.

Após a determinação da melhor concentração de NaCl, repetiu-se o experimento anterior tendo como variável a concentração de moringa nos níveis: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 g/L para a amostra de água produzida sintética (APS).

Em seguida, foi efetuado o mesmo procedimento na determinação da concentração ótima para a amostra de água produzida real (APR).

Na sequência foram feitos testes de otimização de pH da emulsão sintética, fixando-se a concentração ótima de moringa, encontrada anteriormente, e variando-se o pH em cada jarro no *Jar Test*. Foi determinado o pH inicial da emulsão e depois foi feita a correção do mesmo acidificando-se com uma solução de ácido clorídrico 0,1 N e tornando-se o meio básico com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N, para os valores em torno do pH inicial.

Foi feita uma avaliação da cinética no *Jar Test*, com a emulsão sintética, utilizando-se a condição ótima de concentração de moringa em cada um dos seis jarros. Submeteu-se à rotação rápida (120 rpm) por 10 min e, em seguida, à rotação lenta (60 rpm) por 20 min; Assim que cessou a agitação, fez-se a coleta das amostras nos tempos 0, 5, 10, 20, 30 e 60 min para cada jarro, respectivamente.

Determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG)

O óleo contido na amostras de APS e APR foi determinado utilizando o equipamento Infracal TOG/TPH Analyzer, modelo CVH da *Wilks Enterprise* que mede a recuperação total de óleos e graxas usando o método da espectrofotometria infravermelho.

Resultados e Discussão

Determinação da Concentração Ótima de Moringa

Neste item são apresentados os ensaios desenvolvidos com o objetivo de determinar a concentração ótima do agente coagulante.

a) Variação da massa de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl

Os ensaios foram realizados com uma amostra de água produzida sintética com um TOG inicial de 627 ppm, para as duas emulsões. A concentração de NaCl utilizada foi de 30.000 ppm. As análises para as amostras do branco deram um TOG final de 620 e 615 ppm para a emulsão preparada sem e com adição de NaCl, respectivamente.

A Figura 1 mostra a variação do percentual de remoção de óleo *versus* a concentração de moringa sem e com adição de NaCl.

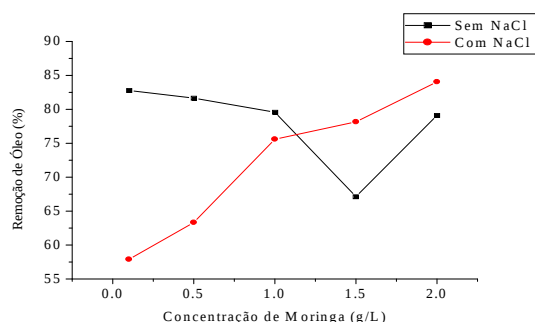


Figura 1 – Variação do percentual de remoção de óleo *versus* variação da concentração de moringa sem e com adição de NaCl.

Através dos resultados experimentais apresentados acima, pôde-se observar que, à medida que aumenta a concentração de moringa, em um meio não salino, a eficiência de remoção do óleo apresenta um decaimento, indicando a existência de um ponto mínimo e, em seguida, cresce novamente. Enquanto que na presença do sal, o fenômeno é invertido. É necessária uma maior concentração de moringa para aumentar a remoção do óleo. Dentro dos limites de trabalho, observa-se que a melhor concentração da moringa para uma solução não salina é 0,1 g/L e para a solução salina a concentração ideal é 2,0 g/L.

Verificou-se que a salinidade tem um efeito negativo no processo de remoção, porém esse efeito é revertido quando a concentração do coagulante é maior ou igual a 1,5 g/L, como mostra a Figura 2.

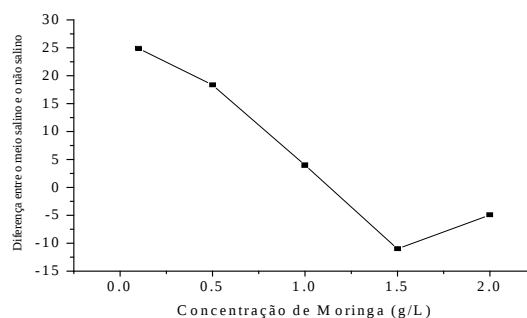


Figura 2 - Efeito da influência do meio salino comparado ao meio não salino no processo de remoção do óleo.

Já no experimento com adição de NaCl, pôde-se observar um comportamento diferente da emulsão sem NaCl, tanto na coloração que, para a emulsão sem NaCl, é mais escura, quanto na velocidade de separação que foi bastante lenta.

De acordo com Okuda *et al.*, (1999), efetivamente, o sal possui por si só um efeito de clarificação, o que explica a diferença de coloração entre as duas emulsões. A simples elevação da força iônica do meio já desencadeou o processo de coagulação. Provavelmente o fenômeno de compressão da dupla camada elétrica contribuiu para este efeito, ou seja, há um balanço da força iônica entre o coagulante o meio salino, onde se atinge um ponto em que a força iônica do agente coagulante vence a do meio salino, obtendo um valor positivo na remoção do óleo.

A maior eficiência foi constatada com uma concentração de coagulante de 2,0g.

b) Refinamento da concentração de moringa para uma emulsão sintética preparada sem e com adição de NaCl

A partir dos resultados obtidos anteriormente, foi feito um refinamento dos valores da concentração de moringa em torno do valor ótimo.

A concentração de moringa foi variada nos valores de 0,05g; 0,10g; 0,15g; 0,20g e 0,25g feito com uma amostra de água produzida sintética sem adição de NaCl e nos valores de 0,5g; 1,0g; 1,5g; 2,0g e 2,5g com uma amostra de água produzida sintética com adição de NaCl, a uma concentração de 30.000 ppm, ambas com um TOG inicial de 328 ppm.. As análises para as amostras do branco deram um TOG final de 320 ppm.

A Figura 3 mostra a variação do percentual de remoção de óleo em função de intervalos mais refinados da massa de moringa sem e com adição de NaCl.

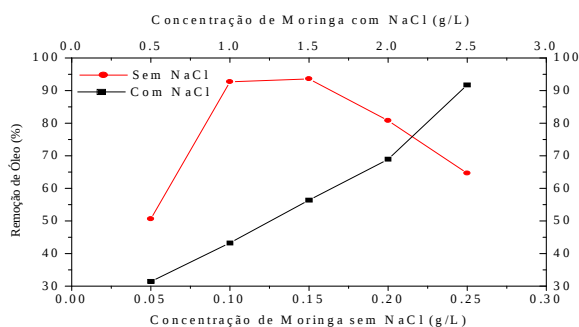


Figura 3 – Variação do percentual de remoção de óleo versus a concentração de moringa com e sem adição de NaCl.

Objetivou-se nesta etapa verificar a existência de um ponto de máxima eficiência do coagulante moringa nas emulsões citadas. Subdividiu-se a sua concentração e observou-se que as mesmas estão bastante próximas, sendo a massa de 0,15 g a melhor para a emulsão sem sal e de 2,5 g para a emulsão com sal. Percebe-se o mesmo comportamento descrito anteriormente.

c) Variação da Concentração de NaCl

Diante dos resultados anteriores, foi feito um ensaio para verificar o melhor percentual de remoção tendo como variável a concentração do sal e mantendo-se constante a concentração inicial do óleo em 292 ppm e a concentração da moringa em 2,5 g/L. A Figura 4 mostra o percentual de remoção do óleo com auxílio do coagulante/floculante em estudo para diferentes concentrações de NaCl.

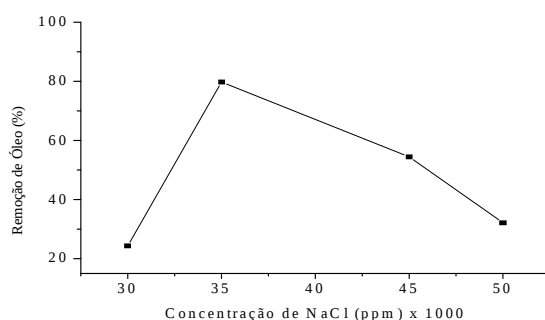


Figura 4 - Variação do percentual de remoção do óleo versus diferentes concentrações de NaCl.

De acordo com a Figura 4 a remoção mais eficiente foi obtida com a concentração de NaCl de 35.000 ppm.

d) Concentração Ótima de Moringa

Com o objetivo de comparar as amostras de APS e de APR, já que trabalhando-se com óleo é praticamente impossível se manter uma mesma concentração para todas as amostras, traçou-se um gráfico das normalizações (C/C_0) versus a concentração de moringa, a Figura 5 mostra os resultados da determinação da concentração ótima de moringa com uma variação de massa de 1,5g; 2,0g; 2,5g; 3,0g e 3,5g feita com uma amostra de água produzida sintética (APS) com uma concentração de NaCl de 35.000 ppm, para um TOG inicial de 390 ppm e com uma amostra de água produzida real (APR) com TOG inicial de 492 ppm, onde foram feitas as devidas normalizações. As leituras do branco para as duas amostras foram de 387 e 489 ppm para as amostras de APS e APR, respectivamente.

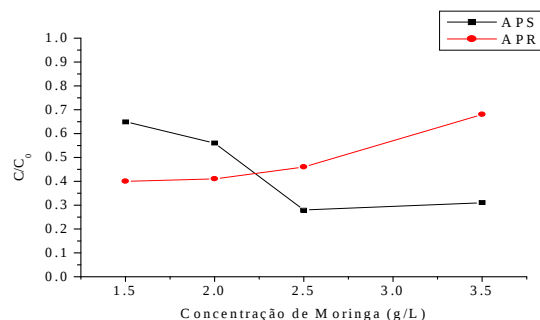


Figura 5 - Comparação das normalizações para APS e APR versus a concentração de moringa.

De acordo com a Figura 5, pôde-se observar que a condição de igualdade entre os dois experimentos está no domínio do intervalo entre 2,0 e 2,5 g/L.

A melhor concentração de moringa para a APS continua sendo de 2,5 g/L. Já para a APR, a melhor concentração foi de 1,5 g/L.

Testes de pH

No ensaio realizado, observou-se que a moringa, para a faixa de pH estudada, atua sem que ocorra a variação expressiva da porcentagem de remoção de óleo, com a concentração de 2,5 g/L do biopolímero *Moringa oleifera* Lam, numa emulsão de 505 ppm de TOG inicial, como mostra a Figura 6, podendo-se afirmar que o percentual de remoção óleo/água com adição desse coagulante independe do pH da emulsão.

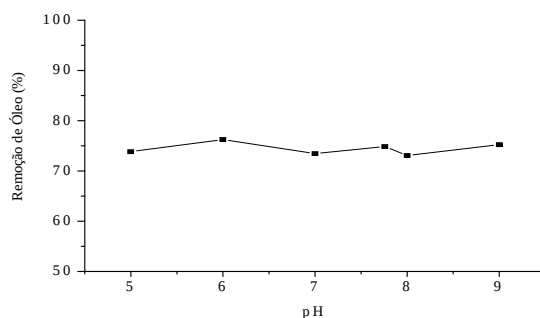


Figura 6 - Percentual de Remoção a diferentes valores de pH

Segundo Muyibi e Evison (1995), a *Moringa oleifera* Lam não altera o pH da água tratada por não consumir alcalinidade do meio. Ndabigengesere e Narasiah (1996), afirmam que esse fato é típico dos polieletrólitos devido ao mecanismo das reações que ocorrem.

Teste Cinéticos no Jar Test

Foi realizado o teste da cinética usando-se o *Jar Test*, para uma amostra de APS com um TOG inicial de 359 ppm, concentração do coagulante moringa de 2,5 g/L e concentração de NaCl de 35.000 ppm. Utilizando o método integral, verificou-se a ordem da reação e obteve-se o resultado apresentado na Figura 7.

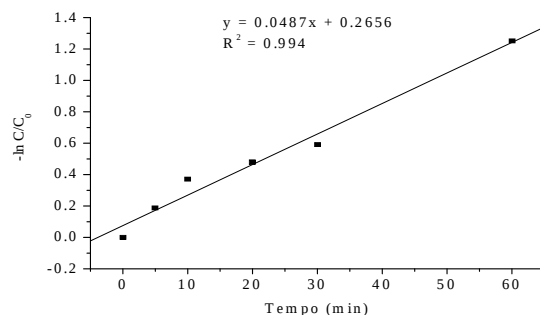


Figura 7. Variação de $(-\ln C/C_0)$ em função do tempo

Dessa maneira, de acordo com a Figura 7, a reação é de primeira ordem ($n = 1$) com $k = 0,0487 \text{ min}^{-1}$, significando que a velocidade de sua reação é proporcional à concentração ficando a equação da velocidade descrita como:

$$-r_A = 0,0487 C_A \quad (3)$$

O tempo de meia vida está diretamente relacionado com a constante da velocidade para uma reação de primeira ordem que, de acordo com Levenspiel (1974), é descrito pela equação (4).

$$t_{1/2} = 0,693/k \quad (4)$$

Assim o tempo de meia vida para este caso é $14,23 \text{ min}^{-1}$.

Conclusões

À medida que aumenta a concentração de moringa, em um meio não salino, a eficiência de remoção do óleo apresenta um decaimento, em seguida, cresce novamente. Enquanto que na presença do sal, o fenômeno é invertido. Dentro dos limites de trabalho, observa-se que a melhor concentração da moringa para uma solução não salina é 0,1 g/L e para a solução salina é 2,0 g/L.

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

Para amostras de APS a concentração ótima de moringa foi de 2,5 g/L e para a APR 1,5 g/L, provavelmente devido à interação desse agente coagulante com os demais componentes da APR.

Com relação ao pH, pode-se observar que não há influência do mesmo no processo de coagulação/floculação ao se utilizar a moringa.

A utilização do agente coagulante *Moringa oleifera* Lam apresentou resultados muito significativos no processo de coagulação/floculação de água produzida, podendo ser considerado como um coagulante alternativo para o tratamento da mesma.

Referências Bibliográficas

CARDOSO K. C. Estudo do Processo de Coagulação/Floculação por meio da *Moringa oleifera* Lam para Obtenção de Água Potável. 2007. 123 f. Dissertação de Mestrado. Paraná. Brasil.

DA SILVA, F. J. A.; DE SOUZA, L. M. M.; MAGALHÃES, S. N. 2003. Uso Potencial de Biopolímeros De Origem Vegetal Na Descolorização De Efluente Têxtil Índigo. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Joinville, SC, Setembro.

HENDERSON, S. B., GRIGSON, S. J. W., JONHSON, P., RODDIE, B. D. Potencial impact of production chemicals on the toxicity of produced water discharges from North Sea Oil Platforms. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das reações químicas. São Paulo: Editora Edgard Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, v. 2. 1974.

MORAES, L. C. K. Estudo da Coagulação-Ultrafiltração com o Biopolímero Quitosana para a Produção de Água Potável. 2004. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá, Paraná, Brasil.

MUYIBI, S., A.; EVISON, L. M. *Moringa Oleifera* Seeds for Softening Hardwater. *Water Research*, v. 29, n. 4, pp. 1099-1105. 1995.

NDABIGENGESERE A.; NARASIAH, S. K. *Influence of operating parameters on turbidity removal by coagulation with Moringa oleifera seeds*. *Environmental Technology*, v.17, p.1103-1112, 1996.

OKUDA, T.; BAES, A., U.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M.. Improvement of Extraction Method of Coagulation Active Components from *Moringa Oleifera* Seed, *Wat. Res.*, v. 33, n. 15, p. 3373-3378, 1999.

SILVA, C. A. Estudos Aplicados ao Uso da *Moringa oleifera* como Coagulante Natural para Melhoria da Qualidade de Águas. 2005. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

SPINELLI, V. A. Quitosana: Polieletrólito Natural para o Tratamento de Água Potável. 2001. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, Santa Catarina, Brasil.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.