

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação do Tempo de Degradação do Coagulante Natural *Moringa Oleifera* Lam no Tratamento de Água Produzida de Petróleo

AUTORES:

Felipe Abreu de Jesus^{1*}; Jose Valdo da Silva¹; Ageu Ícaro da Silva Batista¹; Diego Freitas Côelho¹; Roberto Rodrigues Souza¹; Tayonara Menezes Santos²; Gabriel Francisco Silva¹.

INSTITUIÇÃO:

¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PEQ), Centro de Ciências Exatas e Tecnologia (CCET), Universidade Federal de Sergipe (UFS), São Cristóvão- Sergipe, Brasil

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador- Bahia, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

Avaliação do Tempo de Degradação do Coagulante Natural *Moringa Oleifera* Lam no Tratamento de Água Produzida de Petróleo

Abstract

The *Moringa oleifera* Lam (MoLAM) is considered the best natural coagulant ever discovered, and can even replace aluminum sulphate (used extensively in the treatment of produced water). However, its coagulation power decreases continuously to the point of rendering it ineffective in a few days. This work aims to study the efficiency of the natural coagulant MoLAM without any pretreatment in the treatment of the produced water, in order to examine the rate at which its coagulant power decreases during the storage in the refrigerator and consequently determine the maximum allowed. The coagulation / flocculation and sedimentation tests were performed in Jar Test and using Petroleum Synthetic Water (APS). For the evaluation of the degradation time, the reduction percentage of Turbidity and oil and greases content (TOG) were analyzed and the pH was monitored. It was verified that until the 3rd week, the TOG removal efficiency was above 90% and turbidity above 60%, so it is recommended to use the seeds in the crude state of MoLAM during the period of up to 3 weeks for the APS treatment, because even in low temperatures the coagulant / flocculating properties of MoLAM seeds tend to decrease with storage time. The Petroleum Synthetic Water pH remained within the standards described by Environment National Council (Conama) number 357/2005, that is, between 5 and 9. It can be considered that MoLAM seeds stand out as a sustainable product quite attractive in the treatment of APS, being a correct environmentally alternative.

Keywords: *Moringa oleifera* Lam, Coagulation, Water

Introdução

O petróleo e o carvão são responsáveis pela maior parte da geração de energia no mundo. No futuro próximo há poucas perspectivas de mudanças da matriz energética mundial. No entanto, a grande demanda de produção petrolífera, que gera benefícios econômicos e sociais, pode causar sérios impactos no meio ambiente e na qualidade de vida da população (GONDAL et al., 2006).

Em algum momento da atividade petrolífera o poço irá começar a produzir água, isso ocorre devido às condições do reservatório, idade dos poços produtores e/ou a necessidade de utilizar poços injetores de água para aumentar a produtividade dos hidrocarbonetos. Conforme descrito por Thomas (2001) os contaminantes presentes dentro da água produzida (AP) dependem de uma série de fatores, como o tipo do petróleo e a formação geológica do reservatório, sendo assim, a água oriunda das formações produtoras pode apresentar sais, microrganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão.

O Estado de Sergipe possui 22 campos terrestres em etapa de produção e 8 marítimos, ao todo são 1.711 poços produtores terrestres e 35 poços marítimos. Em 2015, a produção de petróleo gerou 9.171 mil barris em campos *onshore* e 2.992 mil barris em campos *offshore* (BRASIL, 2016). O campo petrolífero terrestre de Carmópolis, Sergipe apresenta uma produção média diária de 28.000 m³ de água produzida (RIBEIRO, 2013).

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 (SANTANA, 2009).

A água durante o processo de tratamento necessita da coagulação, essa etapa é um ponto importante, empregado em grande parte da tecnologia de tratamento (SPINELLI, 2001). A escolha do

coagulante irá influenciar no resultado final do processo, podendo apresentar um resultado mais eficaz e acessível. Cada coagulante apresenta características específicas às suas condições (BORBA, 2001). O gênero *Moringa* e, particularmente, a espécie *M. oleifera* Lam se destaca como um dos mais promissores coagulantes naturais (VALVERDE, 2009; YARAHMADI et al., 2009).

Diante do exposto e tendo em vista a preocupação da indústria petrolífera com o grande volume de água produzida, resolveu-se estudar a eficiência do coagulante natural *Moringa Oleífera* no estado bruto, com o objetivo de examinar se o poder coagulante avaliado em termos de eficiência de remoção do Teor de óleo e graxas (TOG) e turbidez são alterados em relação ao tempo de armazenamento desse produto.

Metodologia

Para a obtenção do coagulante natural obtido a partir das sementes de *M. oleifera* Lam em pó, provenientes da Universidade Federal do Sergipe (UFS), Aracaju, Sergipe, previamente descascadas, foram trituradas em liquidificador doméstico durante 15 minutos e retidas em estufa com circulação e renovação de ar (SX CR/42 Digital Timer) a 40°C até massa constante (VALVERDE, 2014).

O pó obtido a partir das sementes de *M. oleifera* foi devidamente embalado em sacos de polietileno e acondicionado em recipientes com tampa, sendo armazenado em refrigerador à temperatura média de 4°C.

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados em um “*Jar Test* Analógico modelo HD-110 A6 de Seis Provas”, com regulador de rotação das hastes misturadoras. O uso do *Jar Test* permite determinar a dosagem ideal do agente coagulante. No preparo da água produzida sintética (APS), para cada 2 litros de água destilada, foi misturada 70 g de NaCl e cerca de 1g de óleo.

A geração da emulsão será feita empregando-se um homogeneizador Turrax, a uma rotação de 2.500 rpm, durante 30 minutos. A caracterização da água de estudo foi realizada por meio dos seguintes parâmetros de qualidade: Turbidez; TOG e monitoramento do pH.

Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados os ensaios desenvolvidos visando determinar o tempo de degradação do coagulante *Moringa oleifera* no estado bruto, a fim de verificar se o poder coagulante sofre modificações em relação ao tempo de armazenamento desse produto em refrigerador. Foram realizados dois ensaios de coagulação/floculação semanalmente durante quatro semanas utilizando o coagulante da semente da moringa bruta.

Para o monitoramento do pH mostrados nas Tabelas 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 foi utilizado a seguinte lógica:

$$= SE(5 > pH > 9; "SIM"; "NÃO") \quad (1)$$

As Tabelas 1 e 2 mostram os resultados do percentual de remoção do óleo (TOG), remoção de turbidez e o monitoramento do pH, tendo como variável a concentração de coagulante.

Tabela 1: Remoção do TOG, turbidez no primeiro ensaio da 1ª semana e monitoramento do pH

Remoção na 1ª SEMANA (%)						
Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g

TOG (ppm)	388	94,84	95,36	94,84	94,32	94,07	93,81
TURBIDEZ (NTU)	115	69,08	71,65	69,17	68,69	68,22	67,82
pH	7,16	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

O primeiro ensaio de coagulação/floculação realizado na 1ª semana (Tabela 1) na concentração 0,02 g/0,2 L apresentou maior percentual de remoção de TOG e turbidez. A concentração inicial de óleo em água foi de 388ppm e a turbidez inicial de 115 NTU obtendo TOG final de 18 ppm e turbidez final de 32,6 NTU. Resultados similares ao da 1ª semana foram encontrados nos estudos realizados por Santana (2009), obtendo 98,62% de remoção de TOG e por Valverde (2014) e Lédo (2008), obtendo 81,3% (sem NaCl) e 74% de remoção de turbidez, respectivamente. Como 0,02 g de moringa apresentou o maior percentual de remoção, a mesma foi utilizada como a massa ótima inicial no estudo da degradação da *M. oleifera* Lam. O pH para todos os ensaios manteve dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA nº 357/2005, ou seja, entre 5 e 9 (CONAMA, 2017). Assim, esse tipo de coagulação/floculação praticamente, independe da alcalinidade da água, podendo ocorrer numa grande faixa de valores de pH, entre 4,0 e 12,0 (BORBA, 2001). Segundo Santana (2009), a *M. oleifera* Lam não altera o pH da água tratada por não consumir alcalinidade do meio. Borba (2001) afirma que esse fato é típico dos polieletrólitos devido ao mecanismo das reações que ocorrem.

Para o segundo ensaio da 1ª semana (Tabela 2) a concentração inicial de óleo em água foi de 250 ppm e a turbidez inicial de 80 NTU obtendo um TOG final de 15 ppm e turbidez final de 24,9 NTU, na massa 0,02 g de moringa.

Tabela 2: Remoção do TOG, turbidez no segundo ensaio da 1ª semana e monitoramento do pH

		Remoção na 1ª SEMANA (%)					
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	250	94	94,4	93,6	93,2	92,8	92,8
TURBIDEZ (NTU)	80	68,8	70	69,31	68,75	67,5	66,37
pH	7,19	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

O segundo ensaio realizado na 1ª semana apresentou comportamento similar ao primeiro, como pode ser observado na Tabela 2, mostrando que durante toda a primeira semana o poder de coagulação de *M. oleifera* não teve mudanças significativas. A concentração inicial de óleo em água para o segundo ensaio realizado na 1ª semana foi de 250 ppm e a turbidez inicial de 80 NTU obtendo um TOG final de 14 ppm e turbidez final de 26,6 NTU, na massa ótima.

Através dos ensaios realizados na primeira semana (Tabela 1 e 2), observou-se que a massa ótima foi 0,02 g, contudo observou-se um ponto extremo, onde o aumento da concentração da *M.oleifera* Lam diminuiu o desempenho do coagulante. Possivelmente esse comportamento pode estar sendo influenciado pelo potencial zeta das partículas, onde a medida que o zeta se distancia de zero, ocorre redução do poder coagulante da *M. oleifera* Lam (ALI et al., 2009).

Os dois ensaios realizados na 2ª semana (Tabela 3 e 4) e na 3ª semana (Tabela 5 e 6) mantiveram a eficiência de remoção de TOG acima de 90% e remoção de turbidez acima de 50%, como pode ser observado nas Tabelas 3, 4, 5, 6, respectivamente, na massa 0,02 g.

Tabela 3: Remoção do TOG, turbidez no primeiro ensaio da 2ª semana e monitoramento do pH

		Remoção na 2ª SEMANA (%)					
--	--	---------------------------------	--	--	--	--	--

	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	87	91,95	94,25	93,10	91,8	91,95	90,86
TURBIDEZ (NTU)	30	66,67	69,5	67,2	66,67	61,33	59,3
pH	7,19	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

Tabela 4: Remoção do TOG, turbidez no segundo ensaio da 2ª semana e monitoramento do pH

Remoção na 2ª SEMANA (%)							
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	253	92,09	93,67	92,88	92,49	92,09	91,30
TURBIDEZ (NTU)	100	65,79	68,01	67	64,8	65	64,7
pH	7,22	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

Tabela 5: Remoção do TOG, turbidez no primeiro ensaio da 3ª semana e monitoramento do pH

Remoção na 3ª SEMANA (%)							
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	311	90,35	91,31	92,2	90,99	91	89,71
TURBIDEZ (NTU)	76	64,47	65,07	67,10	60,67	59,51	58,82
pH	6,5	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

Tabela 6: Remoção do TOG, turbidez no segundo ensaio da 3ª semana e monitoramento do pH

Remoção na 3ª SEMANA (%)							
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	300	89,8	90,91	91,03	89,33	89	88,33
TURBIDEZ (NTU)	115	62,42	64,34	66,67	65,88	62,98	60,86
pH	6,09	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

Os ensaios realizados na 4ª semana utilizando a massa 0,02 g mantiveram eficiência de remoção de TOG próximo de 85% e remoção de turbidez próximo de 27%, como pode ser observado nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7: Remoção do TOG, turbidez no primeiro ensaio da 4ª semana e monitoramento do pH

Remoção na 4ª SEMANA (%)							
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	306	88,89	89,29	89,54	88,89	87,58	86,92
TURBIDEZ (NTU)	102	28,65	30,81	31,73	29,43	29,20	28,43
pH	7,13	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

Tabela 8: Remoção do TOG, turbidez no segundo ensaio da 4ª semana e monitoramento do pH

		Remoção na 4ª SEMANA (%)					
	Controle/ Sem tratamento	0,01 g	0,02 g	0,03 g	0,04 g	0,05 g	0,06 g
TOG (ppm)	253	84,98	85,77	86,16	84,98	84,58	83,79
TURBIDEZ (NTU)	98	26,53	27,77	29,59	24,88	24,38	23,15
pH	7,24	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM	SIM

As Figuras 1 e 2 são apresentadas as eficiências de remoção dos parâmetros de qualidade: turbidez e TOG, para as amostras que se refere ao processo de coagulação/floculação e sedimentação realizado com a adição da *M. oleifera* Lam em pó, avaliadas durante o período de quatro semanas de armazenamento no refrigerador desse coagulante.

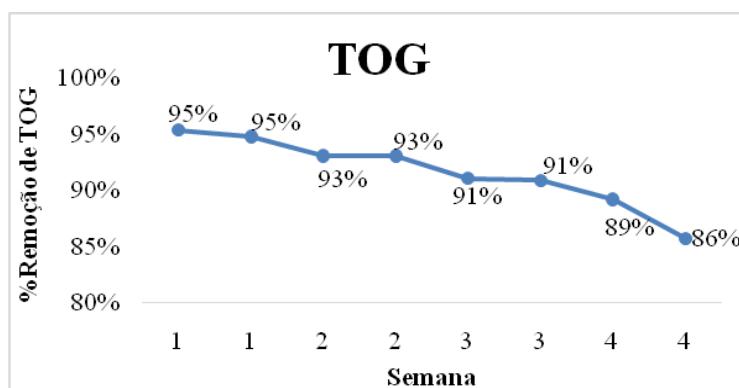


Figura 1: Avaliação do tempo de degradação do coagulante *M. oleifera* Lam em pó para o parâmetro TOG utilizando massa 0,02 g

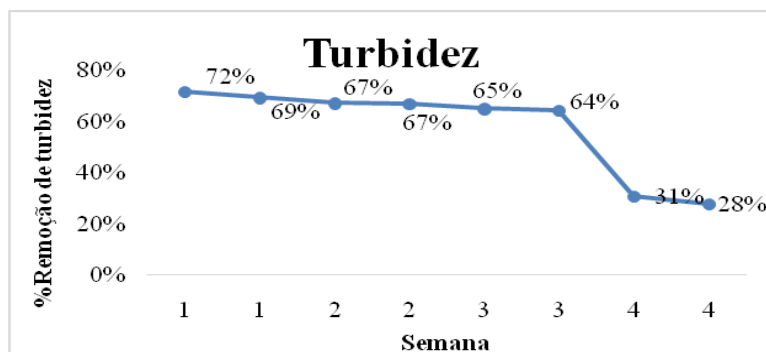


Figura 2: Avaliação do tempo de degradação do coagulante *M. oleifera* Lam em pó para o parâmetro turbidez utilizando massa 0,02 g

A semente da moringa utilizada na forma bruta apresentou uma ótima estabilidade operacional, na qual mostrou eficiência acima de 90% para remoção do TOG e acima de 60% para remoção de turbidez durante o período de três semanas, desde sua colheita. Já a partir da 4ª semana observou-se que a remoção do parâmetro turbidez ficou abaixo de 30% para os dois ensaios realizados. De acordo com o estudo realizado por Ledó (2008) a elevação do tempo de armazenamento da *M. oleifera* Lam tende a aumentar a turbidez residual obtida, porém por ser um coagulante natural, a turbidez gerada não é tóxica e é biodegradável. A eficiência de remoção até a 4ª semana permaneceu próxima a 82% para o TOG.

Quando analisado o comportamento da eficiência de remoção para as seis massas diferentes durante o período de quatro semanas, verificou-se que durante o envelhecimento do coagulante natural armazenado no refrigerador a 4°C, a massa 0,02 g apresenta maior eficiência de remoção até a 2ª

semana, porém a partir da 3ª semana a massa ótima passa a ser 0,03 g, apresentando eficiência de remoção maior, em comparação as outras massas do coagulante, como pode ser ilustrado através das Figuras 3 e 4, respectivamente.

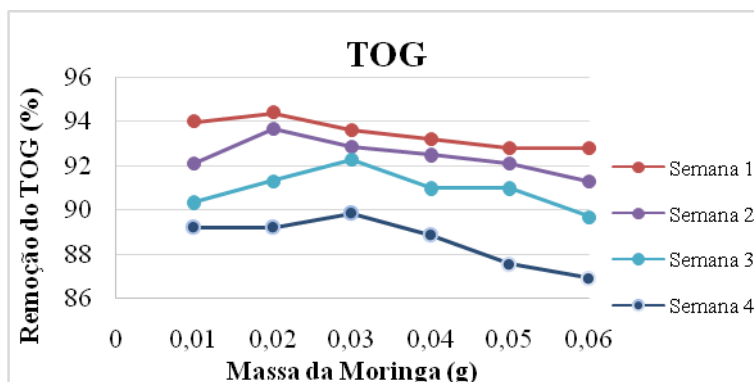


Figura 3: Análise da eficiência de remoção do TOG utilizando diferentes massas durante o período de quatro semanas.

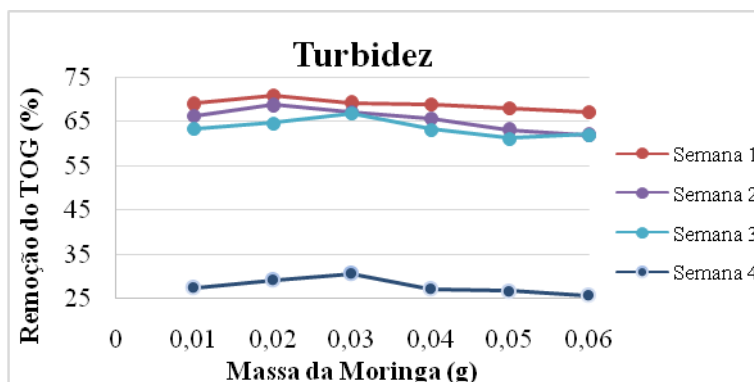


Figura 4: Análise da eficiência de remoção do TOG utilizando diferentes massas durante o período de quatro semanas.

Conclusões

As potencialidades da *M. oleífera* Lam como agente coagulante natural, apresentam resultados muito significativos, podendo ser considerada como uma alternativa para o tratamento de água produzida de petróleo.

Nos estudos de separação óleo/água o processo de coagulação/floculação mostrou-se eficiente, utilizando o coagulante da semente da *M. oleífera* Lam em pó, na massa 0,02 g, onde se obteve remoção de óleo em água (TOG) acima de 90% e turbidez acima de 62% durante o período de três semanas, podendo ter maior eficiência de remoção significativa quando utilizado a massa 0,03 g a partir da 3ª semana.

É recomendado utilizar o coagulante *M. oleífera* Lam em pó durante o período máximo de três semana para o tratamento de água produzida, pois as propriedades coagulantes/floculantes diminuem com o tempo de armazenamento do produto.

O pH monitorado durante todos os ensaios realizados no período de quatro semanas manteve-se dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA nº 357/2005, ou seja, entre 5 e 9. Mostrando assim, que o coagulante *M. oleífera* Lam em pó não altera o pH de forma significativa que possa comprometer o descarte de água produzida de petróleo.

Referências Bibliográficas

GONDAL, M. A., HUSSAIN, T., YAMANI, Z. H., & BAIG, M. A. Detection Of Heavy Metals In Arabian Crude Oil Residue Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Talanta*, 69(5), 1072-1078, 2006.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2ª edição. Rio de Janeiro, RJ. Interciência. 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 21/04/2017.

RIBEIRO, V. S. Caracterização de águas produzidas provenientes de campos petrolíferos *onshore* do Estado de Sergipe, 2013. Disponível em: <<http://bdtd.ufs.br/handle/tede/2436>>. Acesso em: 21/04/2017.

SANTANA, C. R. Tratamento De Água Produzida Através Do Processo De Flotação Utilizando A *Moringa Oleifera* Lam Como Coagulante Natural. Pós-Graduação em Engenharia Química, 1-153. 2009

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

BORBA, L. R. Viabilidade do uso da *Moringa oleífera* Lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades. 84 p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2001.

VALVERDE, K. C., Coldebella, P. F., Nish, L., Scaramal, M., Camacho. Santos, T, R, T., Santos, A, A., Bergamasco, R. Avaliação Do Processo De Tratamento De Água Utilizando A Associação Do Coagulante Natural *Moringa Oleifera* Lam E Coagulantes Químicos. *Revista Exacta*. ISSN: 1984-3151. p.76-82. 2014

YARAHMADI, M., HOSSIENI, M., BINA, B., MAHMOUDIAN, M., NAIMABADIE, A., & SHAHSAVANI, A. Application of *Moringa oleifera* seed extract and poly aluminium chloride in water treatment. *World Appl Sci J*, 7(8), 962-967, 2009.

ALI, E. N., MUYIBI, S. A., SALLEH, H. M., SALLEH, M. R., & ALAM, M. *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant for water treatment, 2009.

CONAMA, Padrões de Lançamento de Efluentes. Conama resolução nº 357/2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.001876/2008-64>>. Acesso: 23/04/2017.

LÉDO, P. G. S. Flotação Por Ar Dissolvido na Clarificação de Águas com Baixas Turbidez Utilizando Sulfato de Alumínio e sêmenes de *Moringa olifeira* Como Coagulantes. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio grande do Norte, 2008.