

UTILIZAÇÃO DA CINZA DA CASCA DO ARROZ NO TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DE CAMPOS DE PETRÓLEO

Beatriz Ferraz Martins¹; Mariane Pimentel Felix da Silva¹, Jardel Hugo Gonçalves Paiva¹,
Fabio Pereira Fagundes²; Keila Regina Santana Fagundes¹

1- Universidade Federal Rural do Semiárido – UFRSA, 2- Universidade Potiguar - UnP
E-mail para contato: beatrizferraz13@gmail.com

Resumo: O setor petrolífero encontra-se em constante inovação de seus processos tecnológicos, contudo ainda existem alguns problemas preocupantes. Um exemplo disso refere-se à água produzida, que é entendida como toda a água advinda do processo produtivo do petróleo, venha ela da extração ou de outras etapas. Uma das problemáticas com relação a água produzida consiste na dificuldade de degradação de todos os compostos presentes até um nível adequado que permita a reutilização ou descarte dessa água nos padrões previamente estabelecido pelos órgãos ambientais. Essa problemática tem incentivado pesquisadores a direcionar os esforços no sentido de encontrar alternativas capazes de remover de forma eficiente óleos e graxas, um dos principais contaminantes presentes na água produzida, com um custo inferior se comparado às demais tecnologias já usadas para o tratamento da AP. Os processos de adsorção apresentam um grande potencial para a remoção de contaminantes dada a facilidade de operação e a simplicidade no dimensionamento das instalações, além de apresentarem baixos custos de operação e de manutenção se comparados com os métodos de tratamento de água tradicionais. Neste trabalho, a Cinza da Casca do Arroz (CCA) foi utilizada como material adsorvente na remoção de óleos e graxas de uma solução sintética através do processo de adsorção. De acordo com os resultados do teste de adsorção foi realizado um Mapeamento Fatorial que confirmou a eficiência da CCA como material adsorvente. Deste modo, a CCA se mostra um excelente adsorvente, com elevados percentuais de remoção de óleos e graxas.

Palavras-chave: Cinza da casca do arroz, Adsorção, adsorvente, óleos e graxas, remoção.

1. INTRODUÇÃO

Nas formações geológicas onde há exploração de petróleo, onshore e offshore, existe uma quantidade de água aprisionada. Esta água é levada a superfície juntamente com o petróleo durante a sua produção. O referido fluido é chamado de água produzida - AP. Para cada barril de petróleo produzido são gerados de três a seis barris de água e este número pode aumentar no fim da vida produtiva do poço, onde um maior volume de água é necessário para a produção de petróleo (SANTANA, 2009).

Suas características fazem com que a gestão da água produzida exija bastante atenção, tanto no aspecto técnico e operacional, quanto na questão ambiental, que é primordial. A resolução nº393 do CONAMA (2007) estabelece os limites máximos de contaminantes que

podem estar presentes na AP em plataformas marítimas. Já a resolução nº357 do CONAMA (2005), estabelece os padrões de descarte de efluentes. Sendo assim, devem-se buscar tecnologias inovadoras e outros usos para quantidades de matéria que geralmente são descartadas, a fim de desenvolver novos tratamentos de resíduos eficazes e viáveis em termos econômicos.

O processo de adsorção vem se difundindo cada vez mais no ramo de pesquisas e conquistando um grande espaço entre os pesquisados pelo fato de ser simples, eficaz e de baixo custo, dependendo do adsorvente utilizado. Segundo RUTHVEN (1984), esta técnica possui alta seletividade a nível molecular, o que permite a separação de vários componentes, e apresenta um baixo consumo energético. LOPEZ e GUTARRA (2000) afirmam que tanto o carvão ativado quanto qualquer outro material podem ser utilizados como adsorvente.

Considerando a produção de arroz em termos mundiais, o Brasil se encontra entre os maiores produtores. Essa casca pode ser reutilizada a fim de evitar o descarte de um material com diversas utilidades no meio ambiente. Visando as questões ambientais e econômicas, indústrias utilizam a casca do arroz como material combustível, substituindo a lenha, como uma olaria em Bagé – RS (QUINTANA, L.M.H. et. al, 1999). Essa queima gera volumes enormes de cinzas que se não forem redirecionadas para outros usos serão descartadas no meio ambiente, o que é um grande problema. Por conta da geração de tamanho volume resíduo, tanto mundialmente como nacionalmente, inúmeras pesquisas são desenvolvidas para o aproveitamento da cinza da casca do arroz - CCA. Uma das principais formas de utilização da CCA tem sido como adsorvente alternativo, devido às suas excelentes características para adsorção e o seu baixo custo de obtenção. A CCA vem sendo utilizada como adsorvente em diversos tipos de tratamento, como por exemplo no tratamento de água contaminada com petróleo ou diesel (VLAEV et al., 2011).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Cinza da casca do arroz

A cinza da casca do arroz foi gentilmente cedida pela empresa BQmil e utilizada sem nenhum tratamento prévio.

2.2 Composição química da cinza da casca do arroz

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

2.3 Caracterização do petróleo

O petróleo utilizado foi caracterizado em relação à sua densidade. O óleo possui 22° API¹, de acordo com a tabela (Norma Brasileira Regulamentadora de classificação para medir a densidade relativa dos fluidos) é considerado um óleo médio, possui densidade absoluta de 920,97 kg/m³, medido com temperatura à 25° C no equipamento DMA 4200 M.

2.4 Ensaio de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados para se estimar a capacidade de adsorção da CCA. Erlenmeyers contendo diferentes quantidades (g) do material e 30 ml de solução sintética foram mantidas sob agitação constante, à temperatura ambiente, durante 5 minutos.

2.5. Mapeamento do processo de adsorção por superfície de resposta

Superfícies de respostas foram utilizadas para examinar o efeito da interação entre a concentração de adsorvente (cinza da casca do arroz) e a concentração de contaminante (petróleo). O planejamento fatorial de 3² foi utilizado: três níveis com dois efeitos principais, conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1 - Intervalo de análise dos parâmetros avaliados

Parâmetro	Valor Mínimo (-1)	Valor Intermediário (0)	Valor Máximo (+1)
Concentração de Contaminante (%)	50	75	100
Massa de Adsorvente (g)	0,25	1,0	1,5

Os níveis dos fatores foram codificados como -1 (mínimo), 0 (médio) e 1 (máximo). Para tratamento dos dados, o programa estatístico *Statistica* versão 7.0 foi empregado para obtenção do gráfico de Pareto e a superfície de resposta.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Composição química da cinza da casca do arroz

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos da análise por Fluorescência de raios X da cinza da casca do arroz. Neste método, a presença dos elementos se manifesta em um espectro através de suas radiações características, esta foi realizada pelo método semi-quantitativo.

Tabela 2 - Análise química da cinza da casca do arroz

Componente	Concentração (%)
SiO ₂	90,973
K ₂ O	6,955
CaO	0,735
P ₂ O ₅	0,473
MnO	0,437
Fe ₂ O ₃	0,233
SO ₃	0,099
Tb ₄ O ₇	0,072
ZnO	0,010
CuO	0,008
Rb ₂ O	0,006
Σ(Somatório)	100

De acordo com a Tabela 2 percebe-se que a cinza da casca do arroz possui, como elemento majoritário o SiO₂, que representa mais de 90% de amostra. O elevado teor de sílica desta, a torna valorizada, mas este resíduo só terá um grande potencial de uso se tiver uma alta qualidade, caracterizada pela elevada superfície específica, tamanho e pureza de partícula, podendo ser usado em diversas aplicações (Tashima et al., 2004).

De acordo com Chandrasekar e colaboradores (2003), a cinza da casca de arroz é um produto de resíduos sólidos da indústria de geração de energia, que é adequado para a reciclagem. Devido ao alto teor de sílica presente na cinza, o resíduo passa a ser valorizado, possuindo um vasto campo de aplicação deste material.

Cordeiro e colaboradores (2009) afirma que na cinza amorfa, fatores como temperatura de queima, taxa de aquecimento, tempo de residência e ambiente de queima (disponibilidade de oxigênio), são responsáveis pela reatividade desta, pois influenciam na forma estrutural da sílica, na superfície específica das partículas e no teor de carbono remanescente.

3.2. Construção da curva de calibração

A Figura 1 mostra a absorvância do sistema petróleo/hexano em função da concentração de petróleo.

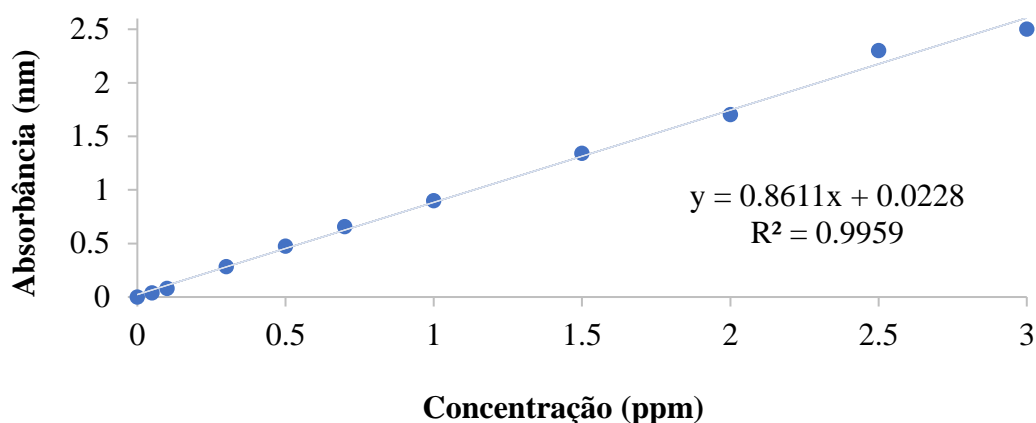


Figura 1 – Absorbância, comprimento de onda de 450 nanômetros, em função de diferentes concentrações de petróleo

A equação da reta ($A=0,8611 \cdot C + 0,0228$) apresentada na Figura 8, mostra que as variáveis concentração e absorbância comportam-se linearmente, de modo a linha que representa a equação se aproxima bastante dos pontos gerados pelos dados do experimento, como desejado. Isto acontece por causa da utilização do método estatístico dos mínimos quadrados, que fornece resultados não tendenciosos e com uma variância mínima (PIMENTEL, 1996).

O coeficiente obtido pela análise ($R^2 = 0,9959$) se encontra próximo de 1, o que confirma a precisão das concentrações das soluções preparadas e a eficácia dos resultados baseados nesta curva de calibração. A partir da equação desta reta, foi determinado o percentual de adsorção (eficiência do adsorvente) das amostras.

3.3. INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE ADSORVENTE (ENSAIOS DE ADSORÇÃO)

A Tabela 3 mostra a concentração do sobrenadante em função da massa de adsorvente no meio.

Tabela 3: Absorbância em função da quantidade de cinza da asca de arroz (g) para o sistema petróleo/hexano

Massa de Adsorvente (g)	Absorbância	Concentração (g/L)
0	2,5	2,877
0,25	1,317	1,503
0,5	0,816	0,921
1,0	0,308	0,331
1,5	0,238	0,25
2,0	0,12	0,113
2,5	0,105	0,095

De acordo com os dados apresentados na Tabela 3 fica evidenciado que a cinza da casca do arroz é um adsorvente de alta eficiência para a remoção de petróleo, com uma redução de aproximadamente 98% da concentração de contaminantes com a massa de 1,5 g. A queda do percentual de remoção com maiores quantidades de adsorvente pode ter ocorrido devido a falhas operacionais ou instrumentais.

A CCA é predominantemente composta por grandes poros em sua superfície, o que permite a retenção de grandes moléculas, tornando mais fácil a difusão da espécie a ser adsorvida. O alto percentual de remoção da cinza do bagaço de arroz pode ser justificado devido à forte interação dos grupos silanóis que são compostos onde existe uma ligação de silício com uma hidroxila, presentes na cinza calcinada com alguns contaminantes derivados do petróleo, inclusive o fenol.

3.3. Mapeamento do processo de adsorção por modelagem fatorial

A Tabela 4 mostra os resultados do planejamento fatorial adotado (3²) para o processo de adsorção do petróleo na cinza da casca do arroz.

Tabela 4 – Resultados do planejamento fatorial adotado

Concentração de Adsorvente (g)	Concentração de Contaminante	Absorbância Inicial	Absorbância final	Remoção (%)
0,25	100%	2,5	1,317	47,758
1,0	100%	2,5	0,308	88,495
1,5	100%	2,5	0,238	98,31
0,25	75%	1,961	1,539	21,52
1,0	75%	1,961	0,301	84,957
1,5	75%	1,961	0,163	91,688
0,25	50%	1,314	0,671	48,935
1,0	50%	1,314	0,605	53,957
1,5	50%	1,314	0,11	91,62

Com o intuito de mapear o comportamento das variáveis no processo de remoção, os dados obtidos na Tabela 4 foram alimentados no programa, o Statistica 7.0. A Figura 2 mostra a superfície de resposta do percentual de remoção (%) em função da concentração de contaminante versus concentração de adsorvente.

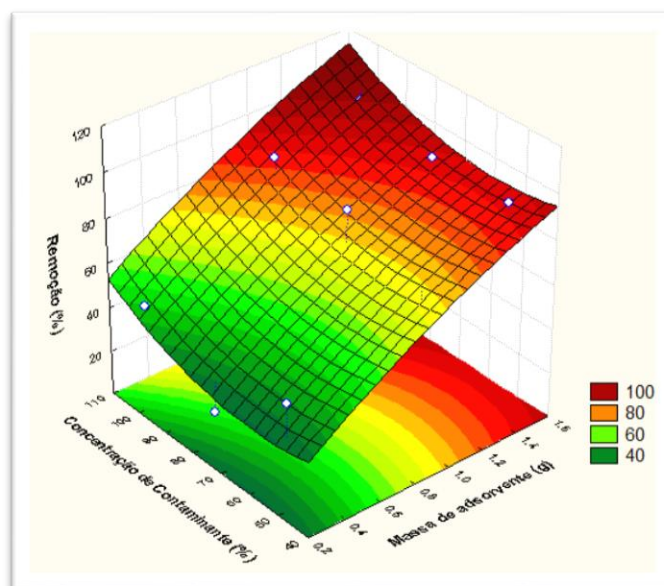


Figura 2 – Superfície de resposta (Efeito percentual de remoção - %) gerada em função da quantidade de adsorvente (cinza da casca do arroz) e contaminante

De acordo com a Figura 2, os maiores percentuais de remoção de contaminante foram observados para as maiores quantidades de adsorvente utilizado em todas as concentrações de contaminante avaliadas, comprovando assim, o seu real potencial frente a remoção de contaminantes presentes na água produzida.

Segundo Alves (2013), O comportamento apresentado se deve ao fato de quanto maior a massa de adsorvente, maior a área superficial do material em contato com a amostra, existindo então mais sítios disponíveis para a realização da adsorção.

4. CONCLUSÃO

As características químicas avaliadas da CCA indicam que uma das possibilidades do ótimo potencial de adsorção da cinza pode é devido ao seu elevado teor de SiO_2 , o que torna este produto altamente valorizado pelos inúmeros tratamentos que necessitam de um alto teor de sílica. Fatores associados à realização das análises, como a temperatura de queima, também influenciam na reatividade e, conseqüentemente, no rendimento da utilização da biomassa em questão.

Os ensaios de adsorção mostraram a eficiência da CCA na remoção de óleos e graxas da solução sintética, obtendo até 98% de remoção de acordo com as condições a que as amostras foram submetidas.

O mapeamento fatorial mostrou que a CCA tem um maior potencial de adsorção quando presente em maior quantidade no sistema de tratamento, visto que sua eficiência de adsorção foi maior em todas as amostras que continham 1,5 g de adsorvente, independente de o contaminante estar presente em concentrações de 100, 75 ou 50% do sistema.

Portanto, pode-se inferir que a cinza da casca de arroz é um adsorvente promissor no tratamento da água produzida, com elevados percentuais de remoção de óleos e graxas, materiais presentes em grandes quantidades na AP.

A questão ambiental é o ponto principal quando se fala de adsorventes advindos de biomassa, pois geralmente é dada uma nova finalidade para um produto que seria descartado no meio ambiente, muitas vezes em local inapropriado, já que não há uma disposição adequada para esses tipos de materiais. Então, quanto mais usos se der para um material que seria descartado inadequadamente no meio ambiente, melhor ele se classifica para as suas finalidades.

4. REFERÊNCIAS

- CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 393 de 08 de agosto de 2007**: Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.
- CHANDRASEKAR,S.; SATYANARAYANA,K.; PRAMADA,P.M.; RAGHAVAN,P.; GUPTA, T.N.; Processing, Properties and Applications of Reactive Silica from Rice Husk — an Overview. **Journal of Materials Science**, India, v.38, p. 3159-3168, abr. 2003.
- LÓPEZ, R.; GUTARRA, A. Descoloração de águas residuais da indústria têxtil. **Química Têxtil**, v. 59, p. 66-69, 2000.
- QUINTANA, L.M.H.; SOARES, J.M.D.; FRIZZO, P.P.; BOHRER, L.D. Utilização da cinza de casca de arroz na produção de cerâmica vermelha. In: 43° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2., 1999, Florianópolis. **Anais do 43° congresso brasileiro de cerâmica**, Florianópolis, 1999.
- RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 464 p.
- SANTANA, C. R. **Tratamento de água produzida através do processo de flotação utilizando a Moringa Oleifera Lam como coagulante natural**. 2009. 153 f. Tese (Mestrado em Engenharia química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, Sergipe. 2009.
- TASHIMA, M. M.; SILVA, C. A. R. L.; AKASAKI, J. L.; In: Jornadas Sud-Americanas de Ingeniería Estructural, 31. 2004. **Concreto com adição de cinza de casca de arroz (CCA) obtida através de um processo de combustão não controlada**. Mendonza, 2004.
- VLAEV, L; PETKOV, P; DIMITROV, A; GENIEVA, S. Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v. 42, n. 6, p. 957-964, nov. 2011.