

TRATAMENTO DE ÁGUA DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO COM MATERIAIS ADSORVENTES.

Isamar Alves de Sá (1); André Felipe Xavier de Melo (1); Florestan Nunes (2); Italo Felipe da Silva (3); Ana Karla Costa de Oliveira (4)

Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Campus Natal Central. Avenida Senador Salgado Filho, 1559, Natal/RN, Brasil. isa_qui@yahoo.com.br

Resumo: É um grande desafio para as empresas de petróleo fazer o gerenciamento da água produzida (AP) de petróleo, devido aos altos volumes que são gerados e à sua complexidade química. Em razão disso, é necessário realizar o tratamento da AP a fim de minimizar os efeitos nocivos ao meio ambiente, através de um tratamento adequado, possibilitando o seu reuso, e assim, causando o mínimo possível de prejuízos aos processos nos quais será utilizada, evitando problemas tanto ambientais quanto às instalações de produção. Com o intuito de se adequar as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é o órgão responsável pela regulamentação das leis ambientais brasileiras, a adsorção foi o processo de remoção de petróleo utilizado neste trabalho. As amostras de água contaminada foram submetidas à passagem por três adsorventes, cuja composição química ou estrutura apresentavam afinidade com os hidrocarbonetos que são constituídos por compostos orgânicos, em grande parte, insolúveis em água, formados exclusivamente por átomos de carbono (C) e hidrogênio (H) com fórmula geral: C_xH_y . Este artigo tem como objetivo fazer uma comparação entre a eficiência do processo de adsorção em águas produzidas contaminadas com petróleo, através de uma amostra que foi cedida pela PETROBRAS – RN/CE, a partir da utilização de parafina granulada, do grafite em pó e da areia de praia como materiais adsorventes. Os resultados que foram obtidos mostraram uma eficiência de 95,90% na remoção de turbidez (utilizando a areia como adsorvente), 88,90% na remoção de turbidez (utilizando a parafina como adsorvente) e 76,05% na remoção de turbidez (utilizando o grafite como adsorvente).

Palavras-Chave: Água produzida, adsorção, parafina, grafite, areia de praia.

Introdução

Durante a produção de petróleo e gás é comum a produção conjunta de água, chamada de água produzida, água de produção ou água de processo. Este fluido é basicamente composto pela água de formação do próprio reservatório e pela água do mar injetada no campo, tanto para manter a pressão do reservatório, quanto para aumentar a recuperação secundária do óleo [IWAKI, 2015]. O volume de água produzida gerado na atividade de produção de petróleo varia de acordo com as características e idade do campo, sendo os reservatórios mais maduros, responsáveis pela geração dos maiores quantitativos deste efluente [NEFF, 2011^a]. Em campos maduros o volume de água produzida pode ser 10 vezes maior do que o volume de óleo produzido [IKAWI, 2015].

A água produzida é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação por que esses fluidos passam pelo processamento primário para transformação em produtos comerciais. As alternativas usualmente adotadas para o seu destino são o descarte, a injeção e o reuso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais ou da atividade produtiva que a utilizará como

insumo. Um dos objetivos do tratamento é a remoção de óleo, que pode estar presente na água sob as formas livre, em emulsão (ou emulsionada) e dissolvido [MOTTA; BORGES; KIPERSTOK; ESQUERRE; ARAÚJO & BRANCO, 2013].

A busca por novos processos de tratamento de AP é particularmente importante quando se verifica que a produção de petróleo tem aumentado consideravelmente ao longo dos anos [FREITAS, A. G. B.; SANTOS, P.; OLIVEIRA, F. M.; SANTOS, C. A. C.; PAIXÃO, A. E. A.; MEDRONHO, R. A.; SILVA, G. F., 2015]. Entre 2001 e 2011, a produção mundial de petróleo aumentou em 12%, passando de 74,77 milhões para 83,58 milhões de barris por dia. No Brasil, nesse mesmo período, o aumento foi ainda mais significativo: ultrapassou 60%, passando de 1,34 milhões para 2,19 milhões de barris por dia [BP, 2012]. A produção brasileira está mais concentrada nos estados do Rio de Janeiro e Espírito Santo que detêm, aproximadamente, 74 e 15% do total, respectivamente [ANP, 2012].

Devido à sua complexidade química, os descartes de água produzida podem ser responsáveis pela alteração da qualidade da água do mar, aumentando a concentração de poluentes na coluna d'água e contaminando o sedimento marinho, inclusive causando danos a comunidade bentônica e seu habitat e indiretamente aos peixes [FRASER & ELLIS, 2009]. Nos descartes onshore, a composição deste efluente pode acarretar danos irreversíveis a corpos hídricos mais sensíveis, contaminação do solo e emissões atmosféricas [IFC, 2007b]. Por essas razões e aliados aos grandes volumes de geração, a água produzida talvez seja um dos aspectos ambientais mais relevantes de toda a atividade de exploração e produção de petróleo [ONOJAKE; ABANUM, 2012].

Para se adequar as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável pela regulamentação das leis ambientais brasileiras, é comum a utilização de métodos convencionais como a separação gravitacional, a flotação e os hidrociclones. No entanto, estes métodos podem não demonstrar a devida eficiência para gotículas de óleo emulsionado ou dissolvido e, por isso, outras tecnologias são empregadas [IKAWI, 2015].

A água produzida possui alto potencial de poluição, tendo em vista a sua composição rica, sobretudo, em produtos químicos e óleo dissolvido. Por isso, se faz necessário uma série de tratamentos visando minimizar ou extinguir os efeitos nocivos desses constituintes [IKAWI, 2015].

Dentre os tratamentos utilizados, o processo de adsorção se torna um tratamento com grande potencial. Muitos estudos têm comprovado a eficiência destes adsorventes para o tratamento de águas e efluentes contaminados por óleo, metais pesados e outras substâncias tóxicas [CURBELO,

2002].

Segundo Curbelo [2002], os principais componentes de um processo de adsorção são: fluido, superfície (um sólido poroso) e a substância retirada pela superfície.

De acordo com Cavalcante [2012], o processo de adsorção se dá por uma transferência de massa onde a fase fluida se concentra naturalmente sobre uma superfície geralmente sólida. De acordo com Curbelo [2002], o adsorvente é o qual irá dar a adsorção e os componentes retidos pelo adsorvente são chamados de adsortivos.

Segundo o CONAMA [393,2007], deve-se obedecer a concentração média aritmética de 29mg/L mensal, com valor diário de 42mg/L. Devido a isso, no presente trabalho, utilizou-se o método de adsorção utilizando diferentes tipos de adsorventes analisando a eficiência de cada um, observando a redução da porcentagem de TOG (Teor de óleo e graxa) em ppm e Turbidez em NTU.

Metodologia

A princípio, realizaram-se estudos bibliográficos e científicos sobre água produzida e adsorção. Em seguida, analisaram-se os parâmetros: pH (indicador universal), densidade (picnometria em balança analítica - Shimadzu), condutividade (condutímetro portátil MOD.LUCA – 150MC/P) e turbidez (turbidímetro – Fast Tracker). Após essa etapa, foram selecionados os seguintes materiais adsorventes: parafina granulada (granel), grafite em pó (Vonder) e areia da praia (Praia do Meio – Natal/RN), devido às suas composições possuírem afinidade com o petróleo. Assim, iniciou-se o tratamento para remoção dos efluentes na AP. As amostras foram cedidas pela PETROBRAS, RN/CE.

2.1. Processo de adsorção

Iniciou-se o procedimento com a retirada de 240ml da AP do funil de decantação de 1000ml, medindo-se sua turbidez de entrada (água bruta). Em seguida, o papel de filtro (Malu 103) foi colocado no funil simples de laboratório e, na base do suporte, um erlenmeyer para recepção das amostras tratadas, mostrado na figura 1. Pesou-se a quantidade determinada de adsorvente utilizando a balança analítica, depositando-o no filtro (no qual foi feito um teste em branco) e logo após foi inserido o volume de água medido. Padronizou-se 30min para observar a eficiência do tratamento nesse intervalo de tempo e ao final do período, mediu-se a turbidez de água tratada. Esse método foi repetido, em triplicata com as seguintes massas: 5g, 30g, 60g, 90g, 120g e 140g; com os três tipos de adsorventes escolhidos.

Resultados e discussão

Inicialmente, a água de produção bruta submetida ao processo de adsorção, obteve os seguintes resultados: (Tabela 1)

Tabela 1: Resultados dos parâmetros.

pH	Condutividade (mS)	Turbidez (NTU)	Densidade (g/ml)
7	8,558	35,2	1,0035

A leitura realizada na entrada e saída, resultou uma redução de turbidez de 64,87%, para o adsorvente 1 – areia: (Tabela 2)

Tabela 2: Resultados da remoção de turbidez, adsorvente 1.

AREIA			
Massa (g)	Turbidez		Remoção (%)
	Entrada (NTU)	Saída (NTU)	
5	94,80	70,20	25,90
30	90,00	48,00	46,70
60	50,50	15,90	68,51
90	98,50	4,04	95,90
120	20,20	3,18	84,25
140	229,00	73,30	68,00

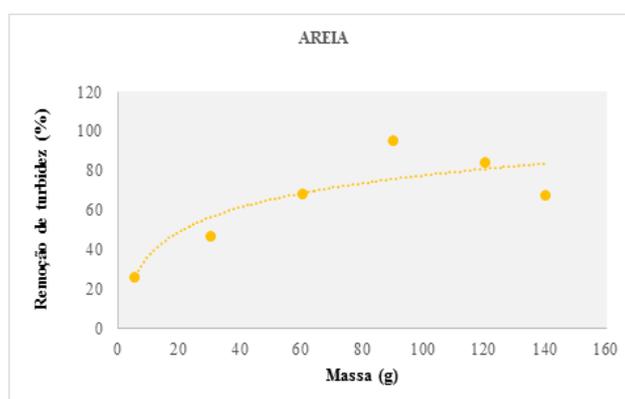


Figura 1: Remoção de turbidez x Massa, adsorção 1.

De acordo com a tabela 2 e a figura 2, observou-se que a maior porcentagem de remoção (95,9%) do petróleo ocorreu no ponto 4, utilizando-se 90g de areia. Abaixo desse ponto houve um decréscimo no processo de remoção. A menor porcentagem de remoção (25,9%) ocorreu na utilização de 5g de areia, como esperado desde o planejamento.

As características naturais da areia em armazenar os hidrocarbonetos nos poros, fez com que

sua eficiência fosse confirmada.

A leitura realizada na entrada e saída, resultou uma redução de turbidez de 88,9%, na sua maior eficiência de remoção para o adsorvente 2 – parafina: (Tabela 3)

Tabela 3: Resultados da remoção de turbidez, adsorvente 2.

PARAFINA			
Massa	Turbidez		Remoção
(g)	Entrada	Saída	(%)
	(NTU)	(NTU)	
5	232,00	177,00	23,70
30	133,00	52,20	60,75
60	14,60	5,72	60,82
90	70,10	11,70	83,31
120	18,10	2,01	88,90
140	63,90	21,30	66,70

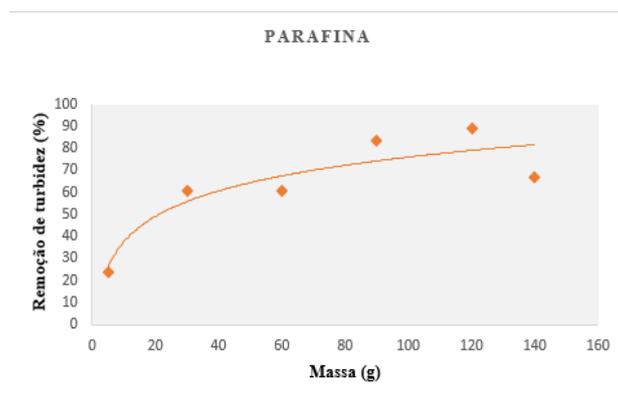


Figura 2: Remoção de turbidez X Massa, adsorção 2.

De acordo com a tabela 3 e a figura 3, constatou-se uma menor capacidade de remoção, quando comparado com o adsorvente 1 (areia). O maior valor atingido se deu no ponto 5, utilizando-se a massa de 120g, com porcentagem de 88,9%, e o menor valor atingido se deu no ponto 1, utilizando-se a massa de 5g, com porcentagem de 23,7%.

Por ser um derivado do petróleo, a parafina possui afinidade química com o hidrocarboneto. No entanto, há uma restrição na temperatura, tendo que ser armazenado em ambiente arejado para evitar a mudança no estado físico do adsorvente.

A leitura realizada na entrada e saída, resultou uma redução de turbidez (a mais eficiente) de 76,05%, para o adsorvente 3 – grafite: (Tabela 4)

Tabela 4: Resultados da remoção de turbidez, adsorvente 3.

GRAFITE			
Massa (g)	Turbidez		Remoção (%)
	Entrada (NTU)	Saída (NTU)	
5	101,00	47,40	60,72
30	152,00	74,90	68,96
60	204,00	72,60	72,15
90	204,00	79,70	74,01
120	223,00	68,90	75,34
140	343,00	109,00	76,05

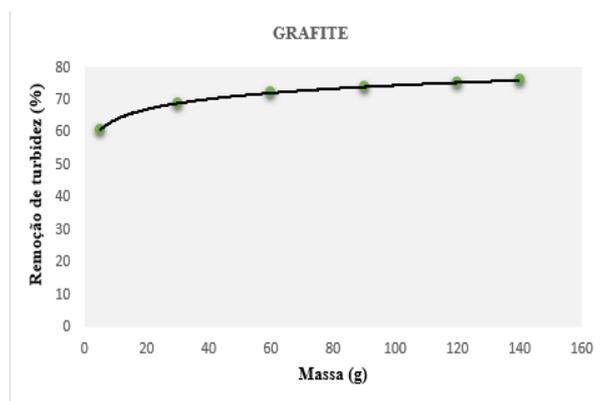


Figura 3: Remoção de turbidez X Massa, adsorção 3.

Com base na tabela 4 e a figura 4, o grafite obteve uma maior eficiência entre todos os adsorventes utilizados. Devido sua pequena granulometria, tem-se um aumento na área superficial de contato, promovendo uma melhor retenção, além de ser a configuração mais frágil do carbono, em oposição ao diamante (maior dureza). Sendo o elemento base dos hidrocarbonetos.

O ponto 6, com massa de 140g apresentou o maior percentual de remoção (76,05%), e o ponto 1, com massa de 5g apresentou o menor percentual (60,72%).

Conforme o aumento da massa de adsorvente, elevou-se a retenção de contaminantes na água produzida.

A partir dos resultados de remoção de turbidez, as mesmas amostras foram submetidas a análises de TOG (Teor de óleos e graxas), instalado no laboratório de materiais - DEQ - da UFRN. A partir das leituras realizadas no TOG, estas foram comparadas aos resultados de turbidez do IFRN

e os resultados foram plotados via programa excel confeccionando-se uma curva de correlação entre os dois aparelhos (Turbidímetro e TOG Infracal) a qual gerou uma equação TOG (ppm) x Turbidez (NTU). (Figura 5).

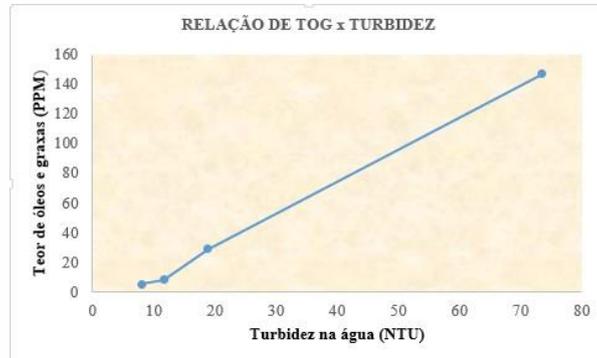


Figura 4: TOG x Turbidez.

A seguir tem-se a equação da curva comparativa entre os aparelhos: (Turbidímetro e TOG Infracal)

$$Y = 2,1947x - 14,2010 \quad [1]$$

A partir da equação citada foram calculadas as porcentagens de remoção em TOG para todos os adsorventes. A primeira etapa foi realizada com o adsorvente 1 – areia:

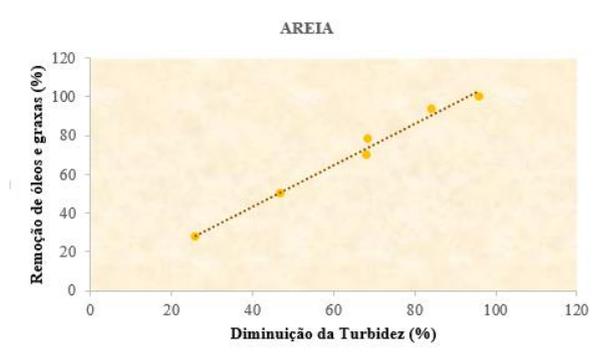


Figura 5: TOG x Turbidez, adsorvente 1.

Com base na figura 6, todos os pontos se adequam a uma configuração linear. Observando-se que quanto maior a diminuição de turbidez, maior é a remoção de petróleo apresentada.

A segunda etapa foi realizada com o adsorvente 2 – parafina:

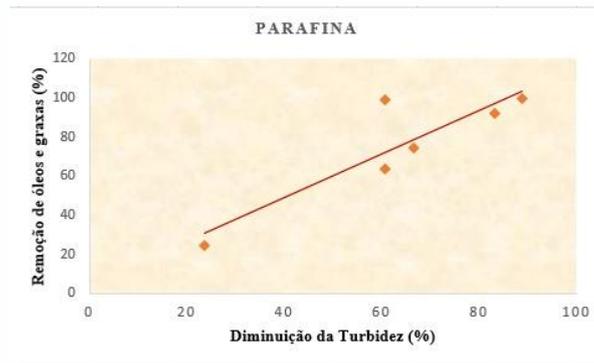


Figura 6: TOG x Turbidez, adsorvente 2.

De acordo com a figura 7, a maioria dos resultados apresentaram-se com baixa dispersão em relação à curva, possivelmente pelo fato da parafina ser um subproduto do petróleo, demonstrando quimicamente apolaridade e insolubilidade em água- substância polar e afinidade com o petróleo.

A terceira etapa foi realizada com o adsorvente 3 – grafite:

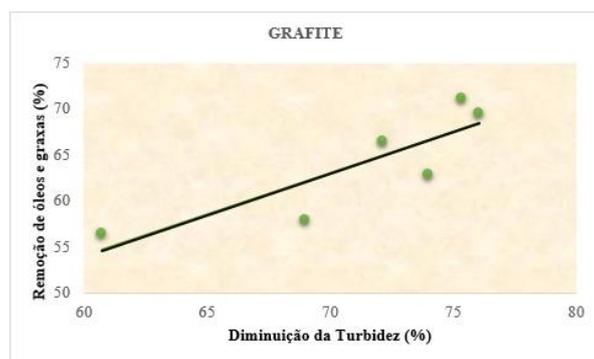


Figura 7: TOG x Turbidez, adsorvente 3.

A figura 8 acima demonstra que os testes realizados com o grafite resultaram pontos mais dispersos da linha de tendência, porém, a remoção de maior eficiência para petróleo foi a adição de grafite para 240mL de amostra bruta (76,05%), provavelmente justificada pela composição química do material adsorvente, a dispersão verificada na figura possivelmente foi ocasionada pela fragilidade do material e sua granulometria finíssima, solubilizando parcialmente o adsorvente no líquido.

Conclusões

Com base em pesquisas bibliográficas, científicas e testes laboratoriais, foi comprovada a eficiência e eficácia dos materiais adsorventes (Areia, Parafina e Grafite) estudados. Apesar do material adsorvente grafite apresentar a maior porcentagem de remoção no ponto 6 (76,05%), industrialmente, a areia possui menor custo e fácil acesso, ou seja, mais adequada para fins de

adsorvente já que não se solubiliza em água e apresenta resultados consideráveis de remoção de petróleo.

Referências

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Disponível em:<www.anp.gov.br/?dw=61389>. Acesso em: 14/07/2017.

BRITISH PETROLEUM (BP) - **Statistical Review of World Energy**. Disponível em:<<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: 14/07/2017.

CAVALVANTE JR, C. **Separação de Misturas por Adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. Revista Dae, p. 22, 1998.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002, 2p. Dissertação de pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Natal-RN.

FRASER, G. S.; ELLIS, J. **The Canada-Newfoundland Atlantic Accord Implementation Act: Transparency of the environmental management of the offshore oil and gas industry**. Marine Policy, v. 33, p. 312-316, 2009.

FREITAS, A. G. B.; SANTOS, P.; OLIVEIRA, F. M.; SANTOS, C. A. C.; PAIXÃO, A. E. A.; MEDRONHO, R. A.; SILVA, G. F. **Equipamentos para tratamento de água produzida na indústria de petróleo: aspecto temporal**. Revista Geintec, Vol. 5, p.2316- 2325, 2015.

GHEORGE PATRICK IWAKI. **Sistemas de tratamento de água produzida em plataformas offshore**. Disponível em:<<http://tratamentodeagua.com.br/artigo/sistemas-de-tratamento-de-agua-produzida-em-plataformas-off-shore/>>. Acesso em: 14/07/2017.

IFC. **Environmental, health and safety guidelines for onshore oil and gas development**. International Finance Corporation – World Bank Group, p. 27, 2007.

MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAÚJO, P. M.; BRANCO, L. P. M. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão**. Eng Sanit Ambient, v. 18, p. 15-26, 2013.

NEFF, J.; LEE, K.; De BLOIS, E.M. **Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies**. Springer Science, 2011.

ONOJAKE,C.; ABANUM, U.I. **Evaluation and management of produced water from selected oil fields in Niger Delta, Nigeria**. Archives of Applied Science Research, v. 4, p. 39-47, 2012.

O CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução nº 39379**. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: 14/07/2017.