



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TRATAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DE EXPLORAÇÃO PETROLÍFERA CONTAMINADAS COM SULFETOS

¹Ariana Hayelly Maciel Pinheiro; ²Franklin Roosevelt de Mendonça Medeiros; ³Sara Maria Caldas Rego; ⁴Silvia Maria Silva de Araújo; ⁵Ana Karla Costa de oliveira

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – E-mail: hay.elly7@gmail.com

²Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – E-mail: franklinmmedeiros@gmail.com

³Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – E-mail: saramsmaty@outlook.com

⁴Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – E-mail: silviamds@gmail.com

⁵Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte – E-mail: anakarla32@gmail.com

RESUMO

As águas produzidas são misturas complexas contendo muitos contaminantes como óleo finamente disperso, metais pesados e gases como H₂S e CO₂, originados da exploração de petróleo e gás natural. O H₂S é um gás altamente tóxico, potencialmente letal e quando nas águas produzidas, pode formar um ácido corrosivo nas tubulações, nas linhas de fluxo e outros equipamentos. A concentração de sulfetos nessas águas, para descarte no ambiente, tem que ser menor que 0,3ppm (CONAMA) e petróleo, 20 ppm. Neste trabalho, utilizou-se extração por solvente para remoção das espécies sulfetadas e petróleo. Utilizaram-se três aminas comerciais (alquil) como extratantes, dissolvidas em querosene de aviação (combustível de avião). A eficiência do processo de extração foi avaliada em termos de concentração (ppm) de H₂S e óleo, antes e depois do contato entre as fases. Concluiu-se que a melhor eficiência de extração ocorreu com a amina Duomeen O, que obteve 76% de remoção de sulfetos, em segundo, aparece a amina ARCUAD 2c-75, mostrando 59% de eficiência de remoção e a amina DUOMEEN T que apresentou 40% de remoção.

Palavras-chave: petróleo, sulfetos, tratamento de águas.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de exploração de petróleo estão associados com águas produzidas. O volume de água produzida obtida oriundo dos campos de petróleo depende de fatores como: estrutura geológica da formação,

práticas de produção e tempo de produção dos fluidos do reservatório [Bayati, Shayegan & Noorjahan, 2011]. Estes efluentes se constituem de misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, juntamente com metais pesados [Moraes, Paulo & Medeiros, 2011] e traz consigo elementos



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

característicos da rocha reservatório de onde foram produzidos os fluidos, além de produtos químicos adicionados para evitar corrosão dos tubos [Burns et al, 1999] e a alcalinização na injeção para recuperação de poços [Zang et al., 2010]. Gases ácidos como CO_2 e H_2S também são componentes presentes na água de produção, originados da composição do petróleo e do gás natural. Nos processos convencionais de remoção de gases ácidos no gás natural, estes são removidos através de uma Unidade de Remoção de Gás Ácido (AGRU), usando processo de absorção com solução aquosa de amina [Rufford et al, 2012]. O H_2S deve ser removido dos fluidos da indústria do petróleo, pois é um gás altamente tóxico, potencialmente letal e misturado à água forma um ácido corrosivo aos dutos e linhas de fluxo e outros equipamentos [Rufford et al, 2012]. Neste contexto, é possível que as concentrações de gases ácidos existentes nesses efluentes excedam os limites permissíveis pela legislação em vigor, ou seja, concentração de sulfetos menor que 0,3mg/L em águas de descarte. Os órgãos ambientais estabelecem uma concentração de 20mg/L de petróleo como limite estabelecido para o descarte

dos efluentes provenientes do processo de produtividade dos hidrocarbonetos, após separação da parte oleosa da água de produção [Burns et al, 1999]. Em correntes gasosas, os gases ácidos podem ser removidos seletivamente para minimização dos impactos ambientais. Um dos processos mais utilizados para remoção dos componentes ácidos é a absorção com alcanolaminas; neste processo, os componentes ácidos reagem com uma alcanolamina líquida como solvente, através do contato gás/líquido; numa etapa posterior, os componentes ácidos são removidos num regenerador, geralmente a baixas pressões e altas temperaturas. Segundo Kohl e Nielsen [1997], aminas primárias reagem diretamente com H_2S , CO_2 e COS . Aminas secundárias reagem diretamente com H_2S , CO_2 e COS , sendo este último em menor grau. Aminas terciárias reagem diretamente com H_2S , indiretamente com CO_2 e indiretamente, com pouca intensidade, com o COS . O exemplo mais comum de amina terciária é a metildietanolamina [Kohl e Nielsen, 1997]. Existem, ainda, as aminas estericamente impedidas, caracterizadas pela presença de um grupo substituinte volumoso próximo ao



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

átomo de nitrogênio. Ainda segundo Kohl e Nielsen, 1997, Aminas primárias e secundárias, como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), respectivamente, são muito reativas e, portanto, exibem altas taxas de remoção de gases ácidos.

Os componentes de enxofre, presente nos hidrocarbonetos, são removidos, em presença de catalisadores adequados, formando sulfeto de hidrogênio. Na segunda etapa, o H_2S é removido da corrente gasosa através de um solvente de lavagem (aminas), seguido da conversão do mesmo para enxofre elementar.

Neste trabalho é proposto um processo onde os contaminantes são separados dos efluentes através do processo de extração líquido – líquido em regime de batelada, onde os constituintes misturados à fase aquosa (petróleo e H_2S) migram preferencialmente para a fase oleosa após ação do solvente extratante, uma mistura de Querosene de Aviação (QAV) e aminas. O princípio de

funcionamento do sistema é inicialmente uma fase orgânica e gasosa (petróleo e H_2S) dispersa na fase aquosa que, de contínua, passa a ser dispersa na fase orgânica [Hadjiev et al 1995], definida como a mistura de solvente (QAV) e extratante (aminas). Além da minimização do gasto de energia, o estudo apresenta aspecto inovador, já que as aminas em geral são bastante solúveis em água, devido seu caráter polar, assim, os processos de remoção de H_2S , de forma geral, na literatura, não abordam aminas removedoras de gases ácidos, que, após remoção, solubilizam no meio orgânico. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados de investigação da remoção de H_2S e petróleo, simultaneamente, em água de produção real, utilizando-se três aminas comerciais, variando-se a quantidade de extratante, em relação ao solvente QAV. As aminas utilizadas possuem função tensoativa e caráter hidrofóbico (alquilaminas). Os teores de H_2S e petróleo (100 ppm) foram avaliados antes e depois do contato entre as fases.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Sistema estudado

A água produzida utilizada foi obtida da entrada da Estação de Tratamento de Efluente (ETE) da empresa PETROBRAS- BRASIL, consistindo em amostra real (concentração de H₂S de 0,660ppm e de TOG 140ppm) para tratamento no sistema em batelada para remoção do H₂S. A fase orgânica foi composta do Querosene de Aviação

(QAV), cedida pela mesma empresa. As três diferentes aminas (DUOMEEN T, ARQUAD 2C-75 E DUOMEEN O) foram obtidas da empresa AKZO NOBEL [USA] e foram adicionadas à fase orgânica, em diferentes concentrações. As propriedades físico-químicas do sistema estudado estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades físico – químicas do sistema estudado - IFRN, 2014 X Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação, 2015 Página 4

| Materiais | Densidade 103 kg/m ³ | Viscosidade 10-3 pa.s | pH | Tensão superficial 10-3 n/m |
|----------------------------|------------------------------------|--------------------------|------|--------------------------------|
| Água produzida | 1.150 | 1.079 | 8.01 | 72.45 |
| Querosene de aviação (Qav) | 0.775 | 1.220 | 6.60 | 24.95 |
| DUOMEEN T | 0.840 | 21 | 7.00 | 30.81 |
| ARQUAD 2C-75 | 0.880 | 120 | 7.00 | 14.87 |
| DUOMEEN O | 0.841 | 19 | 8.00 | 27.41 |

2.2 Aparato experimental

O sistema em batelada mostrado na Figura 1 é composto por um agitador mecânico (1) para homogeneização do orgânico (QAV com o extratante) (2); em seguida, o orgânico é enviado, através de uma bomba tipo micropump (Cole-Parmer, Brazil) (3), para a câmara

de mistura (4), onde as fases orgânica e aquosa (contaminada com os sulfetos) interagem. Na base da câmara de mistura, a água deve ser analisada em espectrofotômetro DR 2000 para avaliar o teor de sulfetos em 665nm (5) e em TOG para petróleo.

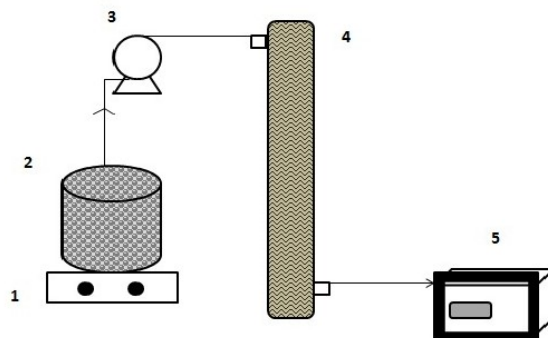


Figura 1. Esquema Geral de remoção dos sulfetos e petróleo – IFRN,2014

2.3 Preparação de amostra e procedimento experimental

A amostra de água de produção foi submetida a 2mL de hidróxido de sódio (NaOH), numa relação 1:1, para estabilização dos sulfetos por 48h. A amostra de entrada foi submetida à leitura espectrofotométrica, em equipamento DR 2000, para avaliação do teor de sulfetos e TOG (teor de óleos e graxas) para avaliar petróleo. As aminas foram misturadas ao QAV, em proporções pré-definidas, sob agitação magnética e posteriormente enviadas à câmara de mistura. Nessa etapa, a água de produção contaminada também foi direcionada à câmara de mistura para contato entre as fases.

O Querosene de Aviação (QAV), junto com uma porcentagem de cada amina foi bombeado (Figura 01) para a câmara de mistura (Figura 01). A amostra de água de produção contaminada com

sulfetos foi bombeada para o topo da câmara de mistura (fase aquosa). Observou-se que as fases foram admitidas na câmara de mistura em co-corrente. Promoveu-se a agitação no sistema com a finalidade de transferir os contaminantes da fase aquosa para o solvente Extratante-QAV. Na remoção dos sulfetos pela mistura de aminas com o Querosene de Aviação, as aminas reagem com os sulfetos, formando um complexo neutro, enquanto o querosene de aviação, absorve quantidades consideráveis do petróleo, também contaminante do efluente. O petróleo contaminante aderiu ao QAV, por afinidade química, já que o QAV é um subproduto do hidrocarboneto.

Ao chegar à base da câmara de mistura, a água de saída não deveria conter



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

sulfetos, nem petróleo, que fora complexado e solubilizado na fase orgânica. Assim, as amostras de saída foram sequencialmente submetidas a leituras espectrofotométricas em equipamento DR 2000. Outras análises como TOG (teor de óleos e graxas), pH,

densidade, condutividade, turbidez, nitrato foram realizadas na amostra de entrada e nas amostras de saída.

Na Tabela 2 estão descritas as condições operacionais para os ensaios de bancada.

Tabela 2 – Condições operacionais para os ensaios de bancada – IFRN, 2014

| Aminas (tipos) | DUOMEEN O - ARCUARD 2C-75 -DUOMEEN T |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| Concentração de extratante (% v:v) | 0.01; 0.05; 0.10; 0.25;0.50 |
| Relação O/A (Orgânico/Aquoso) (v:v) | 1/3 |

A eficiência de remoção para os sulfetos e para o petróleo, a partir dos testes de bancada, foi calculada a partir das leituras em espectrofotômetro DR 2000 e TOG (Teor de Óleos e Graxas) das amostras realizadas na entrada e na saída do equipamento, dessa forma, a equação (1) mostra o cálculo realizado:

$$Efe=(CeCs/Ce) * 100 \quad \text{Eq 1}$$

Onde, *Efe* é a eficiência de separação em (%); *Ce* é a concentração de contaminante na entrada em ppm e *Cs* é a concentração de saída do contaminante, também em ppm.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 mostra os resultados de remoção de sulfetos, utilizando-se as três aminas, mostrando que a amina comercial DUOMEEN O promoveu melhor remoção, solubilizada em relação ao QAV (0,25% v:v),

proporcionando uma remoção de aproximadamente 76% de sulfetos; a amina comercial ARQUAD 2C-75, em mesma relação v:v com o querosene de aviação obteve aproximadamente 59% de remoção; a amina comercial



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

DUOMEEN T, no seu melhor teste, demonstrou menor eficiência (aproximadamente 42%), utilizando-se 0,50% v:v, em relação ao querosene de aviação, quando comparada às demais

aminas. A Tabela 3 mostra também análise de turbidez e tog na água tratada.

Tabela 3 Resultados da remoção de sulfetos e com as aminas e TOG (petróleo) e Turbidez da água de saída – IFRN, 2014

| DUOMEEN O | | | |
|-----------|-------------|------------|----------------|
| Am/QAV(%) | REMOÇÃO (%) | TOG (mg/L) | TURBIDEZ (NTU) |
| 0,01 | 56,00 | 14,00 | 23,01 |
| 0,05 | 63,00 | 10,00 | 18,00 |
| 0,1 | 70,15 | 8,00 | 15,00 |
| 0,25 | 76,21 | 5,00 | 11,00 |
| 0,5 | 73,00 | 4,00 | 9,80 |

| ARQUAD 2C-75 | | | |
|--------------|-------------|------------|----------------|
| Am/QAV(%) | REMOÇÃO (%) | TOG (mg/L) | TURBIDEZ (NTU) |
| 0,01 | 50,05 | 46,00 | 43,40 |
| 0,05 | 51,00 | 34,00 | 38,00 |
| 0,10 | 57,00 | 27,00 | 36,00 |
| 0,25 | 59,50 | 22,00 | 33,46 |
| 0,50 | 51,50 | 14,00 | 33,3 |

| DUOMEEN T | | | |
|-----------|-------------|------------|----------------|
| Am/QAV(%) | REMOÇÃO (%) | TOG (mg/L) | TURBIDEZ (NTU) |
| 0,01 | 38,56 | 31,00 | 59,80 |
| 0,05 | 30,58 | 20,00 | 50,00 |
| 0,10 | 31,38 | 13,00 | 45,67 |
| 0,25 | 40,00 | 9,00 | 45,00 |
| 0,50 | 42,00 | 10,00 | 45,00 |

Conforme a Tabela 3, as amostras da água tratada pela amina DUOMEEN O mostraram, em 0,25%v:v, valores de TOG e Turbidez baixos, com consideráveis valores de remoção de petróleo e sulfetos, simultaneamente.



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

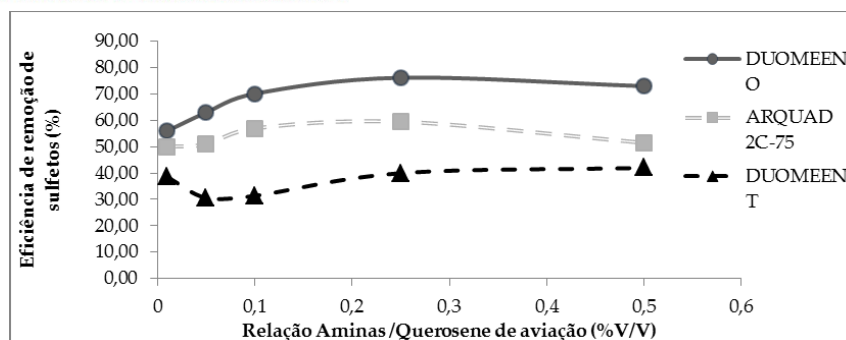


Figura 2 – Resultados de remoção de sulfetos pelas aminas – IFRN, 2014

A Figura 2 mostra a eficiência de remoção das três aminas utilizadas nos testes de bancada. Observa-se que as aminas DUOMEEN O E ARCUAD 2C-

75 apresentaram melhores resultados em 0,25% v:v (amina/querosene), numa relação 1/3 de querosene de aviação/água produzida.

4. CONCLUSÕES

Concluiu-se que a amina Duomeen O, solubilizada em QAV, promoveu a maior porcentagem de remoção de H₂S (76%) e resultou um baixo valor de TOG 5mg/L, na fração de 0,25% amina/QAV. Apesar da similaridade das aminas Duomeen o e Duomeent, a segunda não obteve resultados satisfatórios, sendo justificados pela

grande instauração na composição estrutural da segunda amina, o que a torna mais solúvel em água, o que não era objetivo do trabalho, influenciando na baixa eficiência de remoção de sulfetos e petróleo. Os resultados de turbidez comprovam a boa remoção de petróleo no sistema estudado com a amina duomeen O.

5. AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS, À UFRN, AO CNPQ, AO IFRN.

6. REFERÊNCIAS

Bayati, F.; Shayegan J.; Noorjahan A. *Treatment of Oil Field Produced Water by Dissolved Air*

Precipitation/Solvent Sublation, *Journal of Petroleum Science and Engineering* v.80, p.26-31, 2011.

Burns K. A.; Codi S.; Furnas M.T.; Heggies, D. Holdway, D.; King B. A. and MCallister F. A. *Dispersion and Fate of Produced Formation Water Constituents in an Australian Northwest Shelf Shallow Water*



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Ecosystem. Marine Pollution Bulletin
v.38:p.593-603, 1999.

Hadjev D., Aurelle Y. **Phase inversion:
a method for separation of fine liquid-
liquid dispersions.** *The Chemical
Engineering Journal* v.58, p.45-
51,1995.

Kohl, A., Nielsen, R. **Gas Purification.**
5th Edition, Gulf Publishing Company,
Houston, 1997.

Moraes, N. A.; Paulo, J. B. A;
Medeiros, G. S. **Influence of Main
Processes Variables on the treatment
of waste Waters using a new
technology (MSPI).** *Brasilian Journal
of Petroleum and Gas.* V.5, N.2. p.75-
85, 2011.

Rufford, T.E., Smart S., Watson, G.C.Y. ,
Graham, B.F. , Boxall, J. , Diniz da
Costa , J.C., May, E.F. **The removal of
CO2 and N2 from natural gas:
Areview of conventional and emerging
process technologies** *Journal of
Petroleum Science and Engineering*
p.94-95, p. 123–154,2012.

Zhang, Y.; Gao B.; Lu, L.; Yue, Q.
Wang Q.; Jia, Y. **Treatment of Produced
water from polymer flooding in oil
production by the combined methody
of hydrolysis acidification- dynamic
membrane bioreactor – coagulation
process.** *Journal of Petroleum Science
and Engineering*, v. 74 p.14–19, 2010.

