

ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE PETRÓLEO DA ÁGUA PRODUZIDA (PETROBRAS RN/CE) UTILIZANDO MATERIAIS ADSORVENTES

Isamar Alves de Sa (1); Gabriella Maria Martins Soares de Farias (2); Ana Letícia Silva Costa (3); Emmanuel Messias Fernandes Santos (4); Ana Karla Costa de Oliveira (5)

INSTITUTO FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, isa_qui@yahoo.com.br

Resumo: Gerenciar a água produzida (AP) de petróleo é um grande desafio para as empresas de petróleo, devido à geração de volumes elevados 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 consequentemente, 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), 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 com petróleo foram submetidas à passagem por três adsorventes, cuja composição química ou estrutura de grãos apresentava 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 . O objetivo deste artigo é 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 carvão ativo granular médio (1,18mm), da areia de praia (2mm) e da casca de coco *in natura* como materiais adsorventes. Os resultados obtidos mostraram as melhores eficiências: 82% na remoção de turbidez ao utilizar o carvão ativo, 95,90% na remoção de turbidez ao utilizar a areia da praia e 38,38% na remoção de turbidez ao utilizar a casca de coco *in natura*.

Palavras-chave: Água produzida, adsorção, areia de praia, carvão ativo, casca de coco *in natura*.

1. Introdução

Durante a produção de petróleo e gás é comum à produção conjunta de água, chamada de água produzida, água de produção ou água de processo. Sendo que, este fluido é basicamente composto pela água de formação do próprio reservatório e pela água do mar injetada no campo, que serve tanto para manter a pressão do reservatório, quanto para aumentar a recuperação secundária do óleo, salientando que em campos maduros o volume de água produzida pode ser 10 vezes maior do que o volume de óleo produzido. Segundo Neff (2011) a quantidade de volume de água produzida que é 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. A água produzida é gerada como subproduto da produção de petróleo e gás, durante o processo de separação por

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

qual esses fluidos passam, chamado 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 matéria-prima.

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. 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 et. al. 2015). Nos anos de 2001 a 2011, a produção mundial de petróleo teve um aumento 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). De acordo com Fraser et al (2009) 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.

Nos descartes on shore, a composição deste efluente pode acarretar danos irreversíveis a corpos hídricos mais sensíveis, contaminação do solo e emissões atmosféricas (IFC, 2007). 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. Para se adequar as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA 357/430), 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, ressaltando que a água produzida possui alto potencial de poluição, tendo em vista a sua composição rica, sobretudo, em produtos químicos e óleo dissolvido se faz necessário uma série de tratamentos visando minimizar ou extinguir os efeitos nocivos desses constituintes. 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. 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. Segundo o CONAMA (393,2007) os efluentes contaminados devem obedecer à concentração média aritmética de 29mg/L mensal, com valor diário de 42mg/L. Nesse sentido, no presente trabalho, utilizou-se o método de adsorção utilizando diferentes tipos de adsorventes que apresentam afinidade química com o petróleo ou estrutura de grão bem arranjados a seu armazenamento para avaliar, dentro da faixa estudada, a melhor remoção de óleo.

2. Metodologia

Em um primeiro momento, foram realizados estudos bibliográficos e científicos sobre água produzida e adsorção. Logo após, analisaram-se os seguintes parâmetros: pH (phmetro digital tecnal), densidade (picnometria em balança analítica - Shimadzu), condutividade elétrica (condutivímetro portátil MOD.LUCA – 150MC/P) e turbidez (turbidímetro – Fast Tracker). Em seguida, foram selecionados os seguintes materiais adsorventes: carvão ativo de granulometria média -1,18mm; areia de praia-2mm - (Praia do Forte – Natal/RN) e casca de coco in natura (2cm); materiais esses escolhidos, devido às suas composições possuírem afinidade com o petróleo ou características de armazenamento, como o caso da areia de praia. Assim, deu-se início no tratamento para a remoção dos efluentes na AP. As amostras de AP (reais) foram cedidas pela PETROBRAS, RN/CE. No caso dos adsorventes, a casca de coco *in natura* passou pelo moinho de facas (fragmentada a fibras de 2cm); o carvão ativo foi adquirido em comércio de Natal/RN e a areia de praia foi coletada em praia do Forte , em Natal/RN. As amostras foram secas em estufa a 105°C.

2.1. Procedimento Experimental

Iniciou-se o procedimento com a retirada de 240ml da AP (água bruta), do funil de decantação de 1000ml , da qual foi medido os parâmetros ph, condutividade elétrica (ms/cm), densidade (g/mL) e sua turbidez (NTU) Em seguida, o papel de filtro foi colocado no funil simples de laboratório, e, na base do suporte, um erlenmeyer para recepção das amostras tratadas, mostrado na figura 01. Pesou-se a quantidade determinada de adsorvente utilizando a balança analítica, depositando-o no filtro (no qual foi

feito um teste em branco para garantir a não interferência química nos resultados, funcionando apenas como suporte dos adsorventes) 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.



Figura 01: Processo de adsorção

Posteriormente ao tratamento da água com os três adsorventes, em suas diferentes massas, foram realizadas as mesmas leituras de parâmetros na água tratada para comparação.

3. Resultados e discussão

Inicialmente, a água de produção bruta submetida ao processo de adsorção, obteve os seguintes resultados de análises físico-químicos (Tabela 01):

Tabela 01: Resultado dos parâmetros da água bruta

pH	Condutividade elétrica a 25°C (ms/cm)	Turbidez (NTU)	Densidade (g/mL)
7,00	8,55	35,20	1,00

Utilizando-se os três adsorventes ,variando-se as massas , obteve-se os seguintes resultados, conforme tabela 02

Tabela 02: Resultado dos parâmetros da água tratada pelos três adsorventes

Resultados água tratada – casca de coco (2cm)				
Massas (g)	pH	Condutividade Elétrica (ms/cm a 25°C)	Turbidez (NTU)	Densidade (g/mL)
5	7,01	18,87	35,11	1,00
30	6,89	22,80	21,69	1,00
60	7,02	29,5	23,31	0,99
90	6,99	32,9	24,61	1,00
120	6,95	26,1	24,83	1,00

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

140	6,99	26,1	24,83	1,00
Resultados água tratada – carvão granulometria 1,18mm				
Massas (g)	pH	Condutividade Elétrica (ms/cm a 25°C)	Turbidez (NTU)	Densidade (g/mL)
5	7,00	8,87	24,40	0,98
30	7,22	8,80	6,33	0,99
60	7,35	9,10	21,33	0,99
90	6,99	8,89	28,86	1,00
120	7,35	8,99	30,21	1,00
140	6,99	8,90	30,62	1,00
Resultados água tratada – areia de praia (granulometria 2mm)				
Massas(g)	pH	Condutividade Elétrica (ms/cm a 25°C)	Turbidez (NTU)	Densidade (g/mL)
	7,00	13,71	26,08	0,97
30	7,30	13,40	18,76	0,98
60	7,35	14,17	21,33	1,00
90	7,38	14,59	1,44	1,01
120	7,39	17,34	5,54	1,00
140	7,26	17,00	23,94	1,01

De acordo com a tabela 02, os pHs da água tratada se mantiveram praticamente constantes com uso de todos os adsorventes; houve aumento de salinidade com uso de casca de coco *in natura* e areia de praia e as densidades poucos se alteraram na água tratada com os três adsorventes; os menores resultados para turbidez de água tratada foram observados com o uso do adsorvente areia de praia em 90 e 120g, na faixa estudada. A maior turbidez de saída foi verificada com o uso da casca de coco *in natura*, provavelmente pela sua alta quantidade de água e lignina, tendo mais afinidade aos álcoois, do que aos hidrocarbonetos, apresentando o pior resultado de remoção do óleo contaminante. As altas turbidezes de saída apresentados pelo carvão ativo (que tem na sua composição carbônica afinidade química com o petróleo) são justificadas pela baixa área superficial do adsorvente, dada sua granulometria mediana (1,18mm), dificultando a interação com o contaminante petróleo e reduzindo a eficiência de remoção.

Em seguida, foram realizados os cálculos de eficiência de remoção do óleo para os materiais adsorventes (carvão ativo médio, areia de praia e casca de coco *in natura*), em suas diferentes massas utilizadas: Obtiveram-se os resultados de acordo com a tabela 03 a seguir.

Tabela 03: Resultados da remoção de turbidez

Massa de adsorvente (g)	Carvão granulado	Areia de praia	Casca de coco <i>in natura</i>
5	30,68	25,90	0,27
30	82,00	46,70	38,38
60	39,40	68,51	33,78
90	18,00	95,90	30,08
120	14,17	84,25	29,46
140	13,00	68,00	29,46

Segundo os valores obtidos na tabela 03, acima, observou-se que a maior porcentagem de remoção (95,9%) do petróleo ocorreu com o uso de 90g de areia, dentro do range estudado.

Aumentando-se a massa de areia, a partir de 90g, houve um decréscimo no processo de remoção. Em que a menor porcentagem de remoção deste adsorvente ocorreu na utilização de 5g de areia (25,9%), como esperado desde o planejamento. As características naturais da areia em armazenar os hidrocarbonetos nos seus poros, fez com que sua eficiência fosse confirmada.

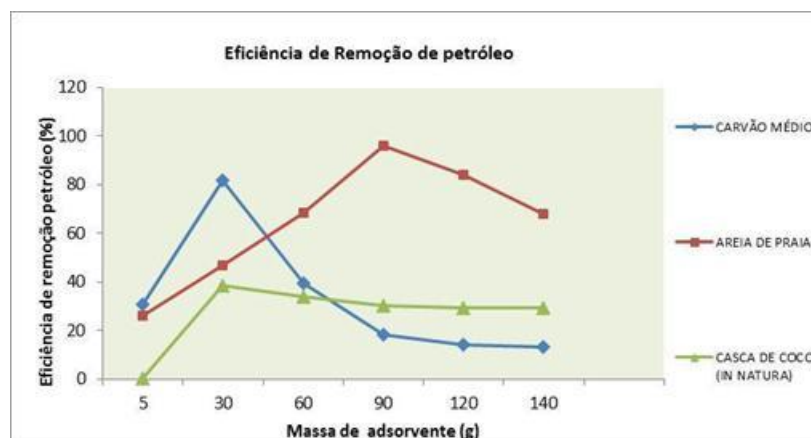
Analisando os valores obtidos na utilização do carvão como material adsorvente, foi observada sua maior porcentagem de remoção 82%, com o uso de 30g do adsorvente. Para os outros valores de massa analisados do carvão houve um decréscimo no processo de remoção, possivelmente pelo fato do carvão médio utilizado ter sua área superficial reduzido pelo tamanho dos grãos; a eficiência certamente aumentaria com o uso de uma granulometria menor do carvão ativo. Sendo assim, apesar de apresentar química composicional de afinidade com os hidrocarbonetos, demonstrando apolaridade, os resultados de remoção de petróleo na água, para o estudo realizado, não foram bons com o uso do carvão médio, sendo ainda menor em porcentagem que os demais adsorventes para o range estudado.

Os valores obtidos no processo de adsorção para a casca de coco *in natura* fragmentada foram mais próximos entre si, mas ainda assim, observou-se baixa remoção de petróleo que é apolar (em torno de 35%), conforme tabela 03, sendo o mais baixo valor de remoção visualizado quando se utilizaram 5g do adsorvente. Isso pode ser explicado pelo alto teor de lignina e celulose na casca de coco *in natura* (Cabral et al, 2017), favorecendo à produção de etanol do que sua utilização para remoção de hidrocarbonetos.

Assim sendo, a areia de praia demonstrou melhores resultados de remoção de petróleo contaminante na água produzida de poço, em relação ao estudo feito.

Para melhor visualização, em termos de comparação entre os materiais adsorventes utilizados, foi elaborado o seguinte gráfico (Figura 02):

Figura 02 – Gráfico de eficiência de remoção com carvão granulado médio, areia de praia e casca de coco in natura cortada



A figura 02 mostra as eficiências de remoção para os três adsorventes estudados, demonstrando que nas primeiras massas (de 5 a 60g) há vantagem de remoção para o carvão, em relação aos demais adsorventes; a areia de praia apresenta, nessa faixa, em segundo lugar, remoção melhor que a casca de coco *in natura*. Observa-se que a partir de 60g, há uma maior eficiência de remoção de petróleo com areia de praia, em todos os pontos estudados; o carvão médio, a partir desse ponto, tem menor eficiência de remoção, ficando próximo, mas ainda abaixo das remoções da casca de coco *in natura* e da areia de praia, que se destaca como melhor adsorvente para remoção do óleo, dentro do estudo realizado.

4. Conclusões

Com base em pesquisas bibliográficas, científicas e nos testes laboratoriais realizados, foi comprovada a eficiência e eficácia dos materiais adsorventes Areia e Carvão estudados. Apesar de o Carvão ter apresentado resultado satisfatório no ponto 2 (82%); torna-se viável e mais eficaz o uso da Areia de Praia, pois além de apresentar valores mais satisfatórios de adsorção tem também um menor custo e um fácil acesso tornando-a mais adequada para fins adsorventes, já que não se solubiliza em água e apresenta resultados consideráveis de remoção de petróleo.

5.Referências Bibliográficas

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Acesso em: 21/02/2018.

BP, BRITISH PETROLEUM - **Statistical Review of World Energy**. Acesso em: 14/04/2018.

CABRAL, M. M. S.; ABUD, A. K.S.;ROCHA, M.S.R.S. **Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos**. ENGEVISTA V.19, P 99-108, janeiro 2017.

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

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - **Resolução nº 39379**. Acesso em: 14/03/2018.

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. et al. **Equipamentos para tratamento de água produzida na indústria de petróleo: aspecto temporal**. Revista Geintec, Vol. 5, p.2316- 2325, 2015.

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. et al. **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. 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.