

AVALIAÇÃO DA REDUÇÃO DO TOG E DA SALINIDADE DA ÁGUA PRODUZIDA REAL DE UM CAMPO DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO POR MÉTODOS TRADICIONAIS E POR MICROEMULSÃO

André Luis Andrade dos Santos¹

Angélica Amaral de Oliveira²

Gabriella Souza Cardoso³

George Simonelli⁴

Luiz Carlos Lobato dos Santos⁵

RESUMO

A produção de petróleo em campos maduros ocasiona problemas ambientais oriundos da alta produção de rejeitos como a água produzida, a qual precisa ser posteriormente destinada a um gerenciamento adequado. Neste contexto, este trabalho avaliou a redução do TOG e da salinidade da água produzida real proveniente da exploração petrolífera de um campo na região do nordeste brasileiro comparando os processos que já são empregados em seu tratamento e os reportados na literatura utilizando microemulsões. As amostras de água produzida real foram avaliadas quanto as suas características físico-químicas (pH, condutividade, salinidade, alcalinidade total, sulfato e teor de óleos e graxas). As análises indicam que o tratamento convencionalmente aplicado reduz em 96% o TOG e 1% a salinidade, enquanto a utilização de microemulsões (L1905B[®] + 2-butanol + água destilada + óleo de pinho) obtêm 98% de diminuição do TOG e 29% da salinidade.

Palavras-chave: Água produzida; Microemulsões; TOG; Salinidade.

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda global por petróleo, a qual se estima que até 2030 chegará ao consumo diário de 106,6 milhões de barris, vem fomentando as discussões sobre os resíduos gerados em sua extração e processamento (AHMAD *et al.*, 2020). Dentre os resíduos gerados nestas etapas, a água produzida (AP) se destaca por ser um subproduto complexo da extração de petróleo bruto, que possui contaminantes ambientais que incluem óleos dissolvidos e dispersos, metais pesados e sais (VEIL, 2011).

¹Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, andreluis.andradesantos@gmail.com;

²Doutoranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, ane_amaral95@hotmail.com;

³Graduanda de Engenharia Química da Universidade Tiradentes - UNIT, gabisc18@outlook.com.br;

⁴Professor orientador: Doutor, Escola Politécnica - UFBA, gsimonelli@ufba.br;

⁵Professor orientador: Doutor, Escola Politécnica - UFBA, lclsantos@ufba.br.

Os diversos problemas ambientais e a possível contaminação de mares e rios levaram as instituições governamentais em todo o mundo a promulgar legislações que normatizam a especificação para descarte da água produzida. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estipulou a concentração de 29 mg/L como teor de óleos e graxas (TOG) máximo mensal permitido para que a água produzida possa ser descartada no mar e 42 mg/L como teor diário permitido. Já a Convenção para a Proteção e Conservação do Atlântico Nordeste (OSPAR) estipulou este limite em 30 mg/L (SOUZA *et al.*, 2020).

Convencionalmente a água produzida oriunda de campos *onshore* é submetida a tratamento químico com peróxido de hidrogênio, microbiológico, via adição de bactericidas, e a processos de separação como flotação gravitacional e filtração. No entanto, em regiões onde há a produção de óleos pesados, com a formação de emulsões estáveis, é relatado a ocorrência de problemas de incrustação, entupimentos e da desidratação celular dos microrganismos utilizados no tratamento biológico (ZANG *et al.*, 2016).

Os estudos sobre microemulsões vêm ganhando destaque com o objetivo de diminuir os problemas associados a ocorrência de emulsões estáveis formadas durante os tratamentos empregados na água produzida. Estas pesquisas têm apresentado excelente desempenho na separação da água e do óleo, a partir da redução da tensão interfacial entre essas duas substâncias (GUO *et al.*, 2020). Desta forma, o presente trabalho visa realizar a caracterização físico-química de amostras de água produzida de petróleo, oriunda da região de exploração petrolífera de um campo de produção do nordeste do Brasil, e avaliar a redução do TOG e da salinidade a partir do tratamento a qual esta é submetida, comparando com tratamentos a partir de microemulsões reportados na literatura.

2. METODOLOGIA

A caracterização da água produzida foi realizada antes e após tratamento a partir de análises físico-químicas. A determinação da salinidade foi realizada conforme especificação da ASTM D512, enquanto a concentração de óleos e graxas foi obtida por meio do SMEWW 5520, metodologias B e F. O sulfato foi analisado seguindo o SMEWW 4500E. A condutividade térmica foi estimada pelo SMEWW 2510B, o pH pela ASTM D1293 e a alcalinidade total pela NBR 13736.

O tratamento convencionalmente utilizado na unidade produtora é realizado em três etapas com agentes químicos, biológicos e a utilização das técnicas de separação de floculação e decantação. Inicialmente, quando a água produzida (AP) chega na estação é submetida a

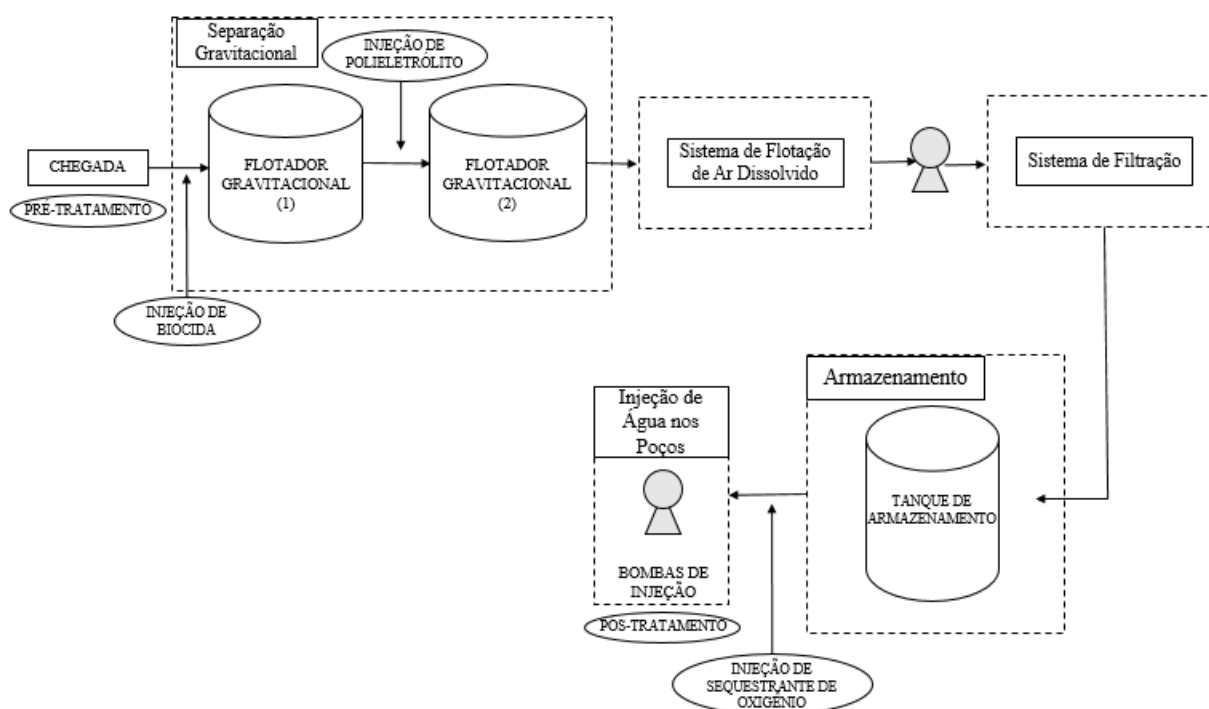
tratamento biológico com biocidas para controle bacteriostático de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e bactérias anaeróbicas heterotróficas totais (BANHT). Utiliza-se o método de injeção de choque, em igual concentração para os dois biocidas. Posteriormente, a AP é submetida a processos de separação objetivando realizar a separação do óleo que está diluído e/ou dissolvido. Para isto, é injetado continuamente no tanque de decantação um polieletrólito a fim de favorecer a floculação do óleo. Por fim, o sequestrante de oxigênio é inserido no processo, também de forma contínua, como sequestrante de oxigênio dissolvido.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização da água produzida e avaliação da eficiência do tratamento industrial

A região petrolífera do nordeste brasileiro é composta por inúmeros poços de petróleo terrestres, os quais têm sua água produzida especificada e encaminhada para uma estação de tratamento central. As águas destes poços diferem entre si quanto a suas especificações, entretanto, a união destas correntes faz com que alguns parâmetros, como o TOG e a salinidade, sejam reduzidos. Um fluxograma do processo de tratamento da água produzida é apresentado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma simplificado de um processo de tratamento da água produzida



O tratamento convencional da água produzida existente nos campos *onshore* é dividido em três etapas: tratamento químico com adição de peróxido de hidrogênio, tratamento microbiológico com adição de bactericidas e tratamento físico com flotação gravitacional e filtração a base de casca de nozes (SANTOS, 2009). A corrente de água produzida estudada, que chega à estação central, é a junção entre as águas produzidas descartadas por todas as estações coletoras de petróleo do campo. No processo, o biocida é injetado em batelada após a chegada do fluido, com a finalidade de matar as bactérias redutoras de sulfato (BRS), visto que as mesmas transformam sulfato em sulfeto.

As bactérias redutoras de sulfato, são agentes perniciosos para a indústria do petróleo, porque produzem sulfeto de hidrogênio, levando ao aumento da concentração de enxofre e redução da qualidade do óleo e a alta corrosão de materiais metálicos (MAGOT; OLLIVIER; PATEL, 2000). Em situações de baixa eficiência do biocida injetado, torna-se necessário injeção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para transformar o sulfeto em sulfato, que é mais facilmente removido no processo de filtração. A utilização de oxidantes fortes como H_2O_2 , oxida os compostos orgânicos aos seus estados mais estáveis (DURASAMY; BENI; HENNI, 2013). Outra etapa do processo é a passagem da AP pelos tanques gravitacionais, onde é realizada uma separação baseando-se nas diferenças das massas específicas do óleo e da água. Em seguida AP passa por processo de flotação de ar dissolvido, tratamento em filtros com elementos filtrantes diversificados e bombeamento para tanque de armazenamento. Nessa mesma fase, após a retirada da maior parte da fase oleosa, o polieletrólito é inserido visando à redução ainda maior do óleo remanescente. A floculação das partículas já coaguladas pela ação do polieletrólito resulta das várias forças de atração que atuam entre as partículas “neutralizadas” que se agregam umas às outras formando os denominados flocos (VAZ *et al.*, 2010). A etapa de coagulação é imprescindível, sendo que se esta não alcançar uma boa eficiência, todas subsequentes estarão prejudicadas (ROZENO *et al.*, 2016).

O processo de flotação por ar dissolvido é utilizado onde partículas suspensas não podem ser removidas apenas por sedimentação. Particulados em suspensão e gotículas de óleo se fixarão nas bolhas de ar; o processo pode ser feito usando ar, nitrogênio ou outros tipos de gases inertes. A técnica pode ser usada para o remoção de compostos orgânicos voláteis, óleos e graxas da água produzida, tendo como uma das principais vantagens o aumento do processo de coalescência das gotas, melhorando a eficiência e facilidade de operação (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). A configuração para o tratamento da água produzida inclui ainda processos como: tanques de lavagem, flotação de gás dissolvido, filtração de casca de nozes, biorreator de

membrana e osmose reversa, com a finalidade de especificar a água (DURAISAMY; BENI; HENNI, 2013).

Antes da AP tratada ser reinjetada nos poços através de bomba de injeção (pós-tratamento) é realizada injeção de sequestrante de oxigênio (FOLARIN *et al.*, 2013). O produto possui ação rápida para diminuição do oxigênio dissolvido gerado na etapa anterior. Na Tabela 1, os dados referentes à etapa antes do tratamento correspondem às propriedades médias da água produzida das estações coletoras (EC) de petróleo desse campo. São apresentados, também, o TOG e a salinidade na entrada (pré-tratamento) e na saída (pós-tratamento) da estação de tratamento.

Tabela 1 - Propriedades das amostras de água do campo.

Variáveis	Água produzida nas EC	Pré-Tratamento	Pós-Tratamento	Limite máximo aceito
Salinidade (mg/L)	116037,8	100793,0	99408,0	35000,0
Condutividade elétrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	143900,0	-	-	-
pH	6,6	-	-	-
Alcalinidade total (mg/L)	262,8	-	-	-
Óleos e graxas (mg/L)	179,0	49,0	2,0	29,0
Sulfato (mg/L)	180,0	40,0	62,0	55,0

Os dois principais parâmetros avaliados para a liberação do descarte ou reinjeção da água produzida de poços de petróleo são o teor de óleos e graxas (TOG) e de salinidade. Conforme os dados apresentados na Tabela 1, verifica-se que apesar de o TOG atingir a especificação exigida, a salinidade está acima do permitido, utilizando-se o tratamento convencional empregado nas estações de tratamento da região.

O descarte de água produzida no mar é largamente regulamentado nacionalmente pelo CONAMA, quanto internacionalmente pela agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos (*Environmental Protection Agency* – EPA) e pela OSPAR. No entanto, para o descarte em terra, não há regulamentação específica, usualmente sendo recomendado a utilização das especificações aplicadas em campos marítimos. Weschenfelder, Borges e Campos (2015) mostraram que AP contendo teor de óleos e graxas e sólidos suspensos totais inferiores a 5 mg/L torna-se adequada para reinjeção no reservatório.

A falta de especificação no teor de sal é um problema, especialmente em atividades terrestres, já que nestes campos a AP é usualmente reinjetada, podendo assim ocasionar problemas operacionais (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). Entre estes se destaca a ocorrência de

obstrução, corrosão e incrustação de todo o sistema de produção do poço (HOSNY *et al.*, 2016). Assim, o estudo com diferentes tratamentos que possam mitigar os teores de salinidade e TOG é de grande interesse, visto que os tratamentos convencionalmente aplicados possuem baixa eficiência na redução simultânea da salinidade e do TOG.

3.2. Comparação do tratamento industrial convencional com sistemas de microemulsões

A alta salinidade da AP pode prejudicar a eficiência do processo de tratamento para redução do TOG, já que convencionalmente os microorganismos utilizados são sensíveis a alterações em seu meio de cultura (JIMÉNEZ *et al.*, 2018). Assim, novas tecnologias vêm sendo estudadas para reduzir este problema; entre elas, destaca-se a utilização de microemulsões.

Nas últimas décadas, a indústria do petróleo tem dado grande ênfase ao estudo de surfactantes e microemulsões, visando sua aplicação no tratamento de resíduos sólidos e líquidos, como é o caso da água produzida (HERNANDEZ; EHLERT; TRABELSI, 2019). Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis com alta área interfacial e capacidade de solubilizar tanto o óleo, quanto a água. Estas são formadas por dois fluidos imiscíveis, estabilizada por moléculas de surfactante, podendo ser utilizadas com ou sem a combinação com cosurfactante, o qual usualmente é um álcool de cadeia curta (DA SILVA *et al.*, 2020).

Na Tabela 2 são apresentados os principais resultados obtidos a partir da utilização das microemulsões para diminuição da salinidade e do TOG. Os resultados são comparados com os obtidos a partir do tratamento tradicionalmente utilizado.

Tabela 2 – Comparação entre os processos de tratamento de água produzida convencional e com microemulsões

Sistema	Sufactante	Cosurfactante	Fase aquosa	Fase oleosa	Referência	Redução do TOG	Redução da Salinidade
Convencional	-	-	água produzida	petróleo	-	96%	1%
Microemulsões	L1905B®	2-butanol	água destilada	óleo de pinho	Souza <i>et al.</i> , 2020	98%	29%
Microemulsões	Dissolvan 970®	álcool isoamílico	água produzida	querosene de aviação	Da Silva <i>et al.</i> (2020)	99%	-
Microemulsões	Lipesa 1393®	álcool isoamílico	água produzida	querosene de aviação	Da Silva <i>et al.</i> (2020)	100%	-

O estudo realizado por Souza *et al.* (2020) com microemulsões a base de 2-butanol e L1905B, o qual é um surfactante comercial, concluiu que o uso desta microemulsão é capaz de

reduzir simultaneamente o TOG e a salinidade. Os resultados mostram ainda que a redução do TOG é favorecida pelo aumento da concentração de óleo presente na microemulsão, enquanto a quantidade de sal é influenciada pela razão utilizada entre o cosurfactante (2-butanol) e o surfactante (L1905B).

Já Da Silva *et al.* (2020) estudaram microemulsões com os surfactantes comerciais Dissolvan 970[®] e Lipesa 1393[®] com álcool isoamílico como cosurfactante. Os autores observaram que o aumento do teor de cosurfactante contribui para a maior eficiência na diminuição do TOG. Este resultado se deve ao papel que os cosurfactantes têm na microemulsão. Eles atuam na redução de tensão interfacial e influenciam as propriedades de solubilidade das fases. Os sistemas com Lipesa 1393[®] apresentaram maior redução do TOG em comparação com os de Dissolvan 970[®]. Este último possui um forte caráter hidrofílico, fazendo com que parte do surfactante permaneça na fase aquosa do sistema, o que por sua vez provoca a formação de micelas ao redor das gotículas de óleo. Já o Lipesa 1393[®] possui um caráter menos hidrofílico e, conseqüentemente, a fase oleosa dispersa teve maior afinidade com o surfactante, sendo arrastado para a fase contínua de óleo da microemulsão.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises da água produzida real antes e após tratamento convencional apresentaram uma redução de 96% do TOG e 1% na salinidade. Estes resultados evidenciam que este tratamento não foi capaz de especificar a salinidade da água produzida estudada. A prospecção na literatura indica que a utilização de microemulsão (L1905B[®] + 2-butanol + água destilada + óleo de pinho) poderia obter 98% de diminuição do TOG e 29% da salinidade. No entanto, apesar dos excelentes resultados reportados em literatura para o tratamento de água produzida utilizando microemulsões, um número reduzido de trabalhos avalia conjuntamente a redução da salinidade e do TOG.

Estudos adicionais são necessários, sobretudo voltados para Engenharia Econômica, visando tornar vantajoso em escala industrial a utilização da microemulsão no tratamento da água produzida para reinjeção no reservatório e descarte.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo: 314476/2020-2).

6. REFERÊNCIAS

ASTM D1293-18, Standard Test Methods for pH of Water, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2018

ASTM D512-12, Standard Test Methods for Chloride Ion In Water, **ASTM International**, West Conshohocken, PA, 2012

AHMAD, N. A.; GOH, P. S.; YOGARATHINAM, L. T.; ZULHAIRUN, A. K.; ISMAIL, A. F. Current advances in membrane technologies for produced water desalination. **Desalination**, v. 493, n. May, p. 114643, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114643>

AL-GHOUTI, M. A.; AL-KAABI, M. A.; ASHFAQ, M. Y.; DA'NA, D. A. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, n. January, p. 222–239, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.02.001>

CIÊNCIAS, D. De; DE, I. Tratamento de borras oleosas produzidas pela indústria do petróleo. p. 1–4, 2009.

DA SILVA, D. C.; DOS SANTOS LUCAS, C. R.; DE MORAES JUVINIANO, H. B.; DE ALENCAR MOURA, M. C. P.; DANTAS NETO, A. A.; DE CASTRO DANTAS, T. N. Novel produced water treatment using microemulsion systems to remove oil contents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, n. July 2019, p. 101006, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.101006>

DURASAMY, R. T.; BENI, A. H.; HENNI, A. **State of the art treatment of produced water**. [S. l.]: InTech: Rijeka, Croatia, 2013.

FOLARIN, Y.; AN, D.; CAFFREY, S.; SOH, J.; SENSEN, C. W.; VOORDOUW, J.; JACK, T.; VOORDOUW, G. Contribution of make-up water to the microbial community in an oilfield from which oil is produced by produced water re-injection. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 81, p. 44–50, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.07.017>

GUO, Y.; LI, H.-Y.; HUANG, J.; SHEN, S.; WANG, C.-J.; WU, Z.-Y.; XIE, B. Efficient separation of V(V) and Cr(VI) in aqua by microemulsion extraction. **Separation and Purification Technology**, v. 238, n. V, p. 116409, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116409>

HERNANDEZ, H. W.; EHLERT, W.; TRABELSI, S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions. **Fuel**, v. 237, n. July 2018, p. 398–404, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.035>

HOSNY, R.; FATHY, M.; RAMZI, M.; ABDEL MOGHNY, T.; DESOUKY, S. E. M.; SHAMA, S. A. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 3, p. 391–396, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.09.006>

JIMÉNEZ, S.; MICÓ, M. M.; ARNALDOS, M.; MEDINA, F.; CONTRERAS, S. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139>

MAGOT, M.; OLLIVIER, B.; PATEL, B. K. C. Microbiology of petroleum reservoirs. **Antonie van Leeuwenhoek**, v. 77, n. 2, p. 103–116, 2000.

NBR 13736 – Água – Determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico. **ABNT - Catálogo**, p. 3-6, 1996.

ROZENO, N. S.; RIBEIRO, E. A. M.; CANOBRE, S. C.; RODRIGUES FILHO, G.; DO AMARAL, F. A. Investigação de tanino como coagulante primário associado à poliacrilamida para tratamento de efluente de biodiesel. **Blucher Engineering Proceedings**, v. 3, n. 2, p. 27–38, 2016.

SMEWW. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). (2012) **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington, D.C.: APHA/AWWA/WEF

SOUZA, J. S. B.; FERREIRA JÚNIOR, J. M.; SIMONELLI, G.; SOUZA, J. R.; GÓIS, L. M. N.; SANTOS, L. C. L. Removal of oil contents and salinity from produced water using microemulsion. **Journal of Water Process Engineering**, v. 38, n. May, p. 101548, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101548>

VAZ, L. G. de L.; KLEN, M. R. F.; VEIT, M. T.; SILVA, E. A. da; BARBIERO, T. A.; BERGAMASCO, R. Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluente de galvanoplastia. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45–54, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000400006>

VEIL, J. A. Produced Water Management Options and Technologies. In: **Produced Water**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 537–571. *E-book*. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_29

WESCHENFELDER, S. E.; BORGES, C. P.; CAMPOS, J. C. Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 242–251, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.028>

ZANG, H.; YU, Q.; LV, T.; CHENG, Y.; FENG, L.; CHENG, X.; LI, C. Insights into the degradation of chlorimuron-ethyl by *Stenotrophomonas maltophilia* D310-3. **Chemosphere**, v. 144, p. 176–184, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.073>