

# **AVALIAÇÃO DE FLUIDOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO - ESTUDOS PRELIMINARES DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM ÁGUAS DE PRODUÇÃO CONTAMINADAS COM PETRÓLEO**

**Ana Karla Costa de OLIVEIRA 01 (1); Luzia Gicliene Moraes da SILVA 02 (1); Kleyton Esrom da Costa GOIS 03 (1); Fernanda Bezerra Gomez FAMÁ 04 (1); Luiz Ricardo Rodrigues ARAÚJO 05 (1); Patrícia Cristina de Araújo Puglia de CARVALHO 01 (2); João Bosco de Araújo PAULO 02(2)**

(1) Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Rua Raimundo Firmino de Oliveira, 400, Costa e Silva, - Mossoró - RN, e-mail: anakarla@cefetrn.br

(2) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Capitão Mor Gouveia, SN, Lagoa nova- Natal-RN, e-mail: pcpuglia@yahoo.com.br

## **RESUMO**

O trabalho realizado consistiu em avaliar a eficiência do processo de adsorção em águas produzidas contaminadas com petróleo, a partir da utilização de carvão ativado como material adsorvente, através de um trabalho de pesquisa realizado com amostras cedidas pelo Pólo Petroquímico da PETROBRAS RN/CE e GUAMARÉ. Para a adsorção, foi utilizado um carvão ativado comercial com uma granulometria entre 6 e 10mm. Na realização do trabalho experimental, várias alíquotas da água de produção foram inseridas simultaneamente em erlenmeyers, onde foram agitadas, juntamente com o carvão ativado, em proporções definidas e com alteração de algumas variáveis importantes para o processo como massa de adsorvente e tempo de adsorção. Em outro momento, a água foi caracterizada definindo-se seus parâmetros físico-químicos. Os resultados iniciais para a amostra de água de produção (Mossoró) de concentração bastante baixa – 3ppm, mostraram que o processo foi satisfatório, já que todas as análises realizadas em aparelho INFRACAL medidor de Teor de Óleos e Graxas (TOG) na água de saída (após o processo de adsorção), demonstraram ausência do teor de petróleo. Na amostra da água de Guamaré, de concentração 11ppm, com uma inserção de carvão ativado acima de 20g, observou-se uma redução considerável do teor de petróleo contaminante na água.

## **Palavras-chave:**

Águas de produção, Petróleo, Adsorção, Carvão ativado

## 1. INTRODUÇÃO

Entre os diversos efluentes gerados na indústria do petróleo, encontram-se as águas de produção que são misturas complexas de materiais orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos. Dentre os seus contaminantes encontra-se o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. Atualmente, vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter uma solução econômica para esse tipo de contaminação, sobretudo em casos de derramamento. Nesse contexto, o trabalho atual é um processo de interação científica entre as instituições Universidade Federal do Rio Grande do Norte e o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia consistindo no trabalho realizado por professores e alunos pesquisadores do IFRN (Petróleo e Gás Natural, Mecânica e Eletrotécnica), bem como Engenheiros da UFRN (Engenharia Química). O principal objetivo do trabalho é estudar uma técnica de remoção do petróleo contaminante das águas de produção oriunda dos trabalhos de exploração e produção petrolíferas, a adsorção. Isso pode ser possível através da utilização de um material encontrado em grande proporção na nossa região, o carvão ativado, dada sua alta área superficial e afinidade química com o petróleo. A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 - Petróleo

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos). Quando a mistura contém uma maior porcentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão. O petróleo contém centenas de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. É normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes (ver figura 01). Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastantes claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio, o enxofre e o oxigênio. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos.

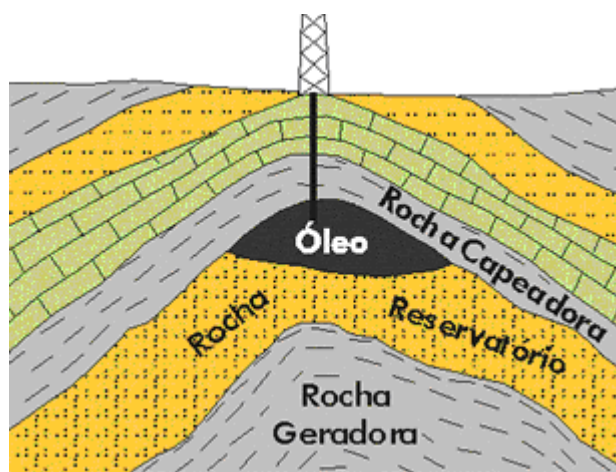


Figura 01 – Modificada de W. Teixeira et AL 2000 – Decifrando a Terra

## 2.2 Água de Produção

O termo água de produção é dado a toda água produzida (carreada) junto com o óleo, seja ela proveniente da formação geológica (água de formação) ou água de injeção (Fernandes Jr., 2002).

Segundo Lima (1996) as causas para a produção de água contidas no reservatório são:

- a) poços perfurados próximos à interface óleo/água;
- b) poços produtores de óleo em etapa posterior de produção, em que houve o avanço da frente d'água até a coluna produtora;
- c) falha no revestimento do poço, ocasionada por uma cimentação mal feita em um ponto acima da zona produtora de óleo;
- d) recuperação secundária, onde a injeção d'água na forma líquida ou vapor no reservatório visa manter ou aumentar a produção de óleo;

De acordo com Fernandes Jr. (2002) a água produzida pode estar presente na forma livre (fase diferente do óleo), ou seja, não está intimamente associada ao óleo ou na forma emulsionada, que é uma mistura íntima entre o óleo e a água, gerando gotículas muito pequenas. O autor comenta que a água produzida é salina (salmoura) e contém sólidos dispersos (areia, argila, lodo, outros silicatos, gipsita) e teores de sais variando de 15.000mg/L a 300.000mg/L. O autor também relata que a corrosão está associada aos cloretos e que a incrustação está associada aos sulfatos e carbonatos. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água produzida aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade (Lima, 1996).

## 2.3 – Processo de adsorção

A adsorção corresponde a uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície, geralmente sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas (Cavalcante Jr., 1998 et al). A adsorção pode também ser considerada como um tipo de partição que ocorre na referida superfície, isto é, na interfase sólido-fluido. A adsorção é geralmente usada na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos biológicos convencionais, como também a desumificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina. É também comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção. Denomina-se adsorvente a substância em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsorativo, o fluido em contato com o adsorvente e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente.

## 3. DESCRIÇÃO DA PROPOSTA

As águas produzidas do petróleo são águas oriundas do processo de exploração de petróleo e que são lançadas a 5Km da costa ao mar, com um tratamento prévio; apesar disso, o órgão de legislação ambiental CONAMA – Conselho Nacional de Meio-Ambiente estabelece o limite de 20ppm para descarte dessas águas. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho visa o estudo do processo de redução destes teores de petróleo por adsorção em carvão ativado, consistindo em uma ação que poderá fornecer melhorias significativas para o meio-ambiente, além de possibilitar o reaproveitamento desta água, isenta do óleo, para agricultura de culturas não comestíveis. Assim, inicialmente, após realizada revisão bibliográfica a cerca da adsorção em águas de produção e de trabalhos de pesquisa envolvendo petróleo no site da CAPES e em dissertações relativas ao assunto, o trabalho propõe colocar a fase aquosa da água de produção contaminada com petróleo em contato com o adsorvente carvão ativado, em uma escala de bancada, para acompanhar a eficiência de separação através de análises da água bruta e da água tratada, variando-se parâmetros como tempo de processo, massa de adsorvente, concentração de petróleo contaminante na água de produção. As amostras são obtidas da empresa PETROBRAS e o material adsorvente, o carvão ativado, deve ser testado em diferentes granulometrias, já que apresenta uma grande área superficial. A primeira etapa de trabalho consiste na caracterização de amostras e materiais envolvidos no processo, ao se definir parâmetros físico-

químicos da água de produção utilizada e do adsorvente utilizado na remoção. A etapa do processo propriamente dito visa modificar as variáveis do processo de adsorção para acompanhar que mudanças podem ser preponderantes para o aumento da eficiência do processo e para limpeza da água contaminada. A escolha do adsorvente carvão ativado é justificada por sua grande quantidade na região do nordeste, sua afinidade química com o petróleo e sua grande área superficial. Para realização das análises de forma detalhada, alguns parâmetros como pH, densidade e acidez da água podem ser realizadas no Laboratório de Química do IFRN - Mossoró. Análises de Teor de óleos e graxas, condutividade, turbidez, nitrato podem ser realizadas através do aparelho INFRACAL para TOG e através da sonda multiparamétrica, equipamentos pertencentes ao laboratório de materiais do Departamento de Engenharia Química da UFRN.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL, RESULTADOS, ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DOS DADOS

### 4.1 – Medição de pH, densidade e acidez da água de produção bruta em bancada

A etapa inicial dos trabalhos consistiu na caracterização da água de produção bruta cujos parâmetros definidos em bancada foram: pH, densidade e acidez. A medição do **pH** foi realizado com papel de tornassol, gotejando-se nele a água de produção, aguardando-se alguns segundos. Observou-se que o papel indicador adquiriu uma coloração específica, correspondente à acidez ou basicidade do fluido analisado, em tabela relativa, verificou-se qual o valor do pH medido (ver Figura 02) .



Figura 02 – Visão de papéis medidores de pH na água de produção

A medida da **densidade** da água de produção por picnometria ( ver Figura 03) consistiu na a determinação do volume do picnômetro através do seguinte artifício, medindo-se a massa do picnômetro vazio e seco na balança digital e em seguida anotando-se sua massa que foi igual a  $m_1$ . Logo após, encheu-se o picnômetro até transbordar com água destilada, pois a mesma já se conhece a sua densidade que é aproximadamente igual a 1g/ml, e colocou-se novamente na balança para medir sua massa, que foi igual a  $m_2$ . Após este processo fez-se a diferença entre a massa do picnômetro vazio com o mesmo cheio com água destilada (Equação 01):

$$m_2 - m_1 = m_f \quad (\text{Eq 01})$$

Desta forma obteve-se a massa de água destilada contida no picnômetro e utilizando-se a relação da densidade (Equação 02) obteve-se o volume de água contido no picnômetro e consecutivamente o próprio volume do picnômetro, uma vez que uma característica dos líquidos é manter a forma e o volume do recipiente o qual o mesmo está ocupando.

$$d_{\text{água destilada}} = m_f / V \quad (\text{Eq 02})$$

Após ter encontrado o volume do picnômetro, este foi enchido com a amostra da água de produção e medida sua massa. O valor encontrado foi dividido pelo volume do picnômetro e o resultado de densidade foi encontrado (Equação 03).

$$d_{\text{água de produção}} = m_{\text{água de produção}} / V_p \quad (\text{Eq 03})$$



**Figura 03 – Medição de densidade pelo método do picnômetro**

Na análise de **acidez**, utilizaram-se os seguintes reagentes e materiais: solução de 0,02N de NaOH, fenolftaleína, Becker, Bureta, erlenmeyer.

Para realização desta prática seguiu-se os seguintes passos:

- Mediu-se 100 ml da amostra de água de produção e colocou-a em um erlenmeyer de 250 ml e adicionou-se três gotas de fenolftaleína a mesma.
- Encheu-se a bureta com solução de NaOH 0,02N abriu-se a válvula da mesma para começar a gotejar a solução de NaOH no erlenmeyer e iniciou-se a agitação com a mão.
- Fechou-se a válvula da bureta quando a amostra de água de produção começou a mudar sua coloração de incolor para rosa indicando assim que o meio da solução agora já se encontrava básico.
- Em seguida anotou-se o volume indicado na bureta de NaOH que foi gasto para titular a amostra de água de produção.

Repetiram-se os procedimentos acima citados três vezes anotando-se novamente o volume gasto de NaOH e em seguida fez-se a média dos mesmos. O cálculo da acidez pôde ser realizado a partir da fórmula:

$$\text{mg/L}_{\text{CaCO}_3} = \frac{V \cdot N \cdot \text{eq}_{\text{CaCO}_3} \cdot 1000}{\text{vol de amostra}} \quad (\text{Eq 04})$$

#### **4.2 – Resultados das medidas de pH, densidade e acidez em bancada da água de produção bruta (Mossoró)**

A tabela 01 mostra os resultados obtidos com as análises de bancada :

**Tabela 01 – Resultados da água de produção bruta**

ÁGUA BRUTA	pH	Densidade (g/mL)	Acidez (mg/L $\text{CaCO}_3$ )
	6,00	1,03	146,00

Verificou-se que a água bruta apresentou uma densidade coerente, bem como o pH, já que na água de produção bruta consta a presença de petróleo contaminante em baixa concentração e que tem-se como referência a água destilada que deve ter como pH valores em torno de 7,0 e densidade de aproximadamente 1g/mL .Vale salientar que esta água analisada é oriunda da Estação de Tratamento da PETROBRAS –

MOSSORÓ, onde já passou por um processo de remoção de contaminantes. A sua acidez é explicada pelo fato do processo de exploração ser ocasionado em água do mar.

#### 4.3 – Processo de adsorção com carvão ativado

Para realização do processo de adsorção (ver figura 04), uma amostra de água bruta, com concentração inicial de 3ppm, foi submetida ao contato com o carvão ativado, sob agitação em erlenmeyers de 250mL. O sistema de agitação montado contou com um agitador da marca TECNAL e barra magnética. A amostra foi dividida em 5 erlenmeyers contendo 150mL da água de produção, juntamente com 5g de carvão ativado. Variaram-se os tempos de agitação dessas amostras em 3, 5, 7, 9 e 11 min. Após a agitação, as amostras passaram por um sistema de filtração simples e a água, isenta de petróleo, foi inserida em frascos de amostragens limpos e secos, etiquetados com nome do operador, tipo de amostra, data e tempo de agitação. Numa segunda etapa, uma outra amostra de água de produção, oriunda do pólo petroquímico de Guamaré, de concentração igual a 11ppm, foi submetida ao processo de adsorção variando-se a quantidade de adsorvente: 5g, 10g, 15g, 20g, 25g em 200mL de água de produção, agitando-se por 10 min cada.



**Figura 04 –Processo de adsorção– Erlenmeyer contendo água de produção e carvão ativado**

A tabela 02 mostra o resultado das amostras enviadas para análise de teor de petróleo a partir do aparelho TOG – infravermelho, no departamento de engenharia química na UFRN. Foram realizadas ainda análises de cada amostra de saída da PETROBRAS de Mossoró, através de uma sonda multiparamétrica marca IN-SITU modelo 9500, própria para monitoramento de água e efluente, este equipamento e de fácil manuseio sendo seus dados coletados em tempo real. Para este fim, o trabalho realizado contou com apoio do laboratório de Materiais, do Departamento de Engenharia Química da UFRN, chefiado pelo Prof. Dr. João Bosco de Araújo Paulo, com a colaboração técnica da Engenheira Química Patrícia Puglia.

**Tabela 02 – Resultados da água de produção bruta de Mossoró e Guamaré**

AMOSTRA MOSSORÓ		AMOSTRA GUAMARÉ	
ENTRADA ---- 3PPM		ENTRADA ---- 11PPM	
Tempo (min)	TOG (ppm) da água de saída do processo	Massa de Carvão (g)	TOG (ppm) da água de saída do processo
3	0	5	2
5	0	10	1
7	0	15	2
9	0	20	1
11	0	25	1

Os valores encontrados nas medidas realizadas para TOG indicaram que não foram detectados teores de petróleo na amostra do pólo petroquímico de Mossoró após submissão ao processo de adsorção. Estes valores podem ser explicados tanto pelo poder adsorptivo do carvão ativado, dada sua afinidade química pelo petróleo, bem como pela baixa concentração de petróleo contaminante na água por se tratar de um ensaio preliminar, colaborando para a retirada total desse teor na água. Outro fator importante é que a água de produção de Mossoró já tinha sofrido um tratamento prévio na Estação de tratamento da PETROBRAS, assim, não foi possível avaliar em que tempo de agitação obteve-se uma maior porcentagem de remoção do petróleo. Para uma melhor avaliação deste processo, fez-se necessária a utilização de uma amostra de água de produção com uma maior concentração de contaminante. Assim, em relação à amostra de Guamaré, de concentração inicial igual a 11ppm, percebe-se claramente a eficácia do processo, sobretudo após inserção da massa de 20g de carvão ativado na água de produção, obtendo-se assim o valor igual a 1ppm detectados pelo aparelho medidor de TOG, mantendo-se esse mesmo valor quando inseridos 25g de carvão.

#### 4.4 – Resultados do processo de adsorção para a água de produção (saída) de Mossoró

Na tabela 03 verifica-se que os resultados demonstram explicitamente a diminuição dos valores de turbidez, ocasionados pelo alto poder clarificante do carvão ativado. Os valores encontrados para turbidez condizem com aqueles encontrados no TOG. Os resultados de densidade se mantiveram praticamente constantes após o processo e o aumento de pH deve estar relacionado com a retirada do petróleo, aproximando-se mais da neutralidade, diminuindo-se a acidez. Os altos valores de condutividade e teor de cloretos estão relacionados à origem da amostra- água do mar. Um aumento destes valores na água de saída podem ser explicados pouca influência do carvão para estes parâmetros, inclusive para o teor de nitrato. Na amostra 7 não foi possível averiguar os valores de cloretos, turbidez, nitrato e temperatura.

**Tabela 03 – Resultados da água de saída obtidos da sonda multiparamétrica**

Tempo(min)	pH	Cloreto (ppm)	Condutividade μs/cm.	Turbidez (NTU)	NO <sub>3</sub> (ppm)	T (°C).	Densidade (g/ mL).
<b>ÁGUA BRUTA</b>							
----	7,03	10198	11270	17	16,08	22,5	1,05
<b>ÁGUA TRATADA</b>							
3	7,16	9404,747	12120	8,1	14,15	22,6	1,04
5	7,39	12125,89	11930	7,9	16,18	22,55	1,04
7	7,59	----	11820	-----	-----	-----	1,04
9	7,47	13635,29	11670	7	17,5	22,68	1,04
11	7,51	14274,47	11940	6,3	19	22,83	1,03

## 5. DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de adsorção em carvão ativado mostrou-se satisfatório do ponto de vista da boa eficiência do processo, avaliada pelas concentrações de saída da água de produção. O comparativo entre as águas de produção de GUAMARÉ (11ppm) e de Mossoró (3 ppm) apresentou resultados consideráveis de separação, já que na amostra de MOSSORÓ, na saída, já não se encontram teores de petróleo. Na amostra de GUAMARÉ, cuja concentração era de 11ppm, a medida de concentração na saída reduziu-se bastante, sendo que no caso da amostra de MOSSORÓ variou-se o tempo de agitação e na amostra de GUAMARÉ, a massa de carvão ativado. Em relação às propriedades físico-químicas, a análise só pôde ser realizada na amostra de Mossoró, pois a amostra da água cedida pelo pólo petroquímico de Guamaré tinha volume insuficiente em

relação ao volume necessário para medida no equipamento. Nestas medidas, observou-se um decréscimo de turbidez, ocasionado pelo carvão ativado, principalmente no tempo de agitação de 11min, mostrando o poder clarificante do carvão ativado em águas de produção. Os níveis de cloreto e nitrato merecem uma análise mais aprofundada em testes adicionais, alternando-se outras variáveis.

No âmbito educacional, toda equipe concluiu que, a partir do trabalho realizado, houve grande contribuição para os alunos do IFRN – Mossoró, gerada pela dedicação ao trabalho realizado, resultando numa ótima interação com a PETROBRAS, que cedeu as amostras e um trabalho de equipe bastante promissor com a UFRN no sentido da realização de novos trabalhos em parceria.

## **6. AGRADECIMENTOS**

À PETROBRAS pelo fornecimento das amostras.

À UFRN pela parceria e realização dos ensaios na sonda multiparamétrica.

Ao IFRN pela bolsa de pesquisa e pela bolsa da aluna de iniciação científica.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

CAVALVANTE JR, C. **Separação de Misturas por Adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial**. 1998. Universidade Federal do Ceará, 1998.

CONAMA 357, RESOLUÇÃO CONAMA (Conselho Nacional do Meio-Ambiente) Nº 357, de 17 de março de 2005, Disponível em :<[http:// www.gov.br/port/conama/res/res\\_05/res\\_35705.pdf](http://www.gov.br/port/conama/res/res_05/res_35705.pdf)> acesso e. 20/04/2008.

FERNANDES JR, W. E. **Planejamento experimental aplicado a um novo separador líquido-líquido utilizado no tratamento de águas residuais contaminadas com petróleo**. 2002. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2002.

LIMA, A. F. **Caracterização e estudo da bioconversão da matéria orgânica dissolvida em efluentes da Petrobras no Rio Grande do Norte**. 1996. 131f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN.