

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA PRODUZIDA USANDO BIOPOLÍMEROS

AUTORES:

Francisco Medeiros de Andrade Neto, Jardel Dantas Cunha, Fabio Pereira Fagundes, Andrea Francisca Fernandes Barbosa, Daianni Arianne da Costa Ferreira, Rodrigo César Santiago

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido

AVALIAÇÃO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA PRODUZIDA USANDO BIOPOLÍMEROS

Resumo

A água produzida durante a exploração e produção de petróleo contém compostos orgânicos e inorgânicos suspensos e dissolvidos, tornando seu tratamento e descarte um grande desafio para a indústria petrolífera. Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas para minimizar os danos ambientais, com um foco na criação de matrizes adsorptivas de baixo custo e alta eficiência. Biopolímeros como a goma guar e o hidroxipropilguar têm se mostrado promissores no tratamento de águas oleosas, oferecendo vantagens como baixo custo e alta hidrofília. A metodologia envolve a reticulação das cadeias poliméricas por íons borato na presença de sais, que reduz a solubilidade do gel polimérico em água. A legislação da CONAMA exige que a concentração de óleo em água produzida para descarte no mar seja de até 20 mg/L. Ao realizar esse processo tem-se como resultado o óleo aprisionado no gel colapsado e a separação das fases óleo e água. Para a determinação do teor de óleo e graxas foi utilizado o método de espectrofotometria na região do ultravioleta e visível (UV-VIS). Com base na literatura, o processo foi realizado variando três concentrações (4, 4,5 e 5 g/L) da goma guar e do hidroxipropilguar em associação com três concentrações (2,5, 2,75 e 3 g/L) do ácido bórico e lidas no espectrofotômetro após 24h. Esse processo resultou numa remoção de óleo superior a 90% tanto para a goma guar, com concentração de 4 g/L, quanto para o hidroxipropilguar, com concentração de 5 g/L, as quais se encontram dentro do padrão estabelecido pelo CONAMA.

Palavras-chave: Água produzida, Reticulação polimérica, Goma guar, Hidroxipropilguar

Abstract

Produced water during oil exploration and production contains suspended and dissolved organic and inorganic compounds, making its treatment and disposal a major challenge for the oil industry. New technologies are being developed to minimize environmental damage, focusing on the creation of low-cost and highly efficient adsorptive matrices. Biopolymers such as guar gum and hydroxypropyl guar have shown promise in treating oily waters, offering advantages like low cost and high hydrophilicity. The methodology involves the crosslinking of polymer chains by borate ions in the presence of salts, which reduces the solubility of the polymer gel in water. CONAMA regulations require that the oil concentration in produced water for ocean disposal must be up to 20 mg/L. This process results in oil being trapped in the collapsed gel and the separation of oil and water phases. For determining the oil and grease content, UV-VIS spectrophotometry was used. Based on the literature, the process was carried out by varying three concentrations (4, 4.5, and 5 g/L) of guar gum and hydroxypropyl guar in association with three concentrations (2.5, 2.75, and 3 g/L) of boric acid, and readings were taken on the spectrophotometer after 24 hours. This process resulted in oil removal exceeding 90% for both guar gum at a concentration of 4 g/L and hydroxypropyl guar at a concentration of 5 g/L, which meet the standards established by CONAMA.

Keywords: Produced water, Polymeric crosslinking, Guar gum, Hydroxypropylguar

Introdução

A indústria do petróleo é dividida em vários segmentos, cada um com funções específicas na exploração, produção, refino e distribuição de petróleo e seus derivados. Esses segmentos estão interligados e compõem o ciclo de vida do petróleo, desde a sua extração até o consumo final (ANP, 2020). Durante todas as etapas do processo, a indústria do petróleo gera diversos tipos de resíduos. Alguns dos principais resíduos incluem: resíduos sólidos, como cascalho de perfuração e embalagens de produtos químicos; águas residuais provenientes da exploração e do refino; emissões atmosféricas resultantes da queima de combustíveis fósseis e dos processos de refino; e produtos químicos utilizados na perfuração e no tratamento de água. Entre esses resíduos, a água produzida é a que se encontra em maior quantidade e apresenta maiores desafios de tratamento, sendo um grande problema para a indústria petrolífera. O meio ambiente é impactado diariamente por essas atividades industriais. Em resposta a isso, cresce a busca por melhorias nas técnicas e materiais utilizados para aperfeiçoar os processos de tratamento de resíduos, em conformidade com as exigências das leis ambientais estabelecidas pelos órgãos reguladores (PAIXÃO, 2015).

A água produzida é um subproduto inevitável da extração de petróleo e gás, sendo trazida à superfície junto com o petróleo. Ela pode se originar da água conata, presente nos reservatórios desde sua formação geológica; da água de injeção, usada para aumentar a pressão e melhorar a recuperação de petróleo; e da água de formação, liberada das rochas do reservatório durante a produção de petróleo. A gestão da água produzida é desafiadora devido às impurezas, produtos químicos e salinidade que ela contém. Estratégias de tratamento e descarte são essenciais para minimizar impactos ambientais e garantir conformidade regulatória. O volume de água produzida aumenta à medida que o poço envelhece, superando o de petróleo (IBP, 2020). Após a separação inicial dos elementos no processamento primário, a água pode ser descartada, reinjetada no poço ou reutilizada, por exemplo, na irrigação. No entanto, o volume de água produzida geralmente excede a capacidade de tratamento. O tipo de tratamento necessário depende dos compostos a serem removidos e do destino da água tratada. Muitos processos de tratamento não são eficientes ou são de alto custo, o que impulsiona a pesquisa por métodos mais eficientes e econômicos (ROCHA, 2018).

A busca por materiais naturais para a remoção de compostos orgânicos por adsorção está crescendo rapidamente. Resíduos de materiais renováveis têm mostrado grande potencial no tratamento de efluentes contaminados. Biopolímeros são uma excelente alternativa devido à sua capacidade de sofrer modificações estruturais que melhoram a remoção de contaminantes, além de serem biodegradáveis, derivados de fontes naturais como plantas, bactérias ou algas, menos custosos em comparação com polímeros sintéticos e não tóxicos, o que reduz riscos operacionais e ajuda a preservar a saúde dos ecossistemas aquáticos e a evitar a contaminação de águas subterrâneas (SILVA, 2015). Diante disso, o trabalho tem por objetivo promover uma redução da quantidade de óleo presente na água de modo a se enquadrar nos padrões estabelecidos pela CONAMA.

Metodologia

Preparação da água produzida sintética

Para a preparação da água produzida sintética, foi seguida uma metodologia adaptada de Rocha (2018). inicialmente, foram preparados dois litros de salmoura em um balão volumétrico sob agitação, usando água destilada com cloreto de sódio e cloreto de cálcio na proporção de 10:1, resultando em uma

concentração de 55.000 ppm. Em seguida, um litro da salmoura foi transferido para um béquer e agitado a 16.000 rpm por cinco minutos. Após isso, adicionou-se um grama de petróleo e permaneceu em agitação por mais cinco minutos. Em seguida, adicionou-se o restante da salmoura e agitou-se por mais dez minutos. A solução foi deixada em repouso por 30 minutos, e então o óleo sobrenadante foi retirado com o auxílio de papel filtro.

Planejamento experimental

O planejamento experimental foi proposto de acordo com a Tabela 01. Em seguida as massas dos polímeros foram postas em contato com a água produzida sintética sob agitação, e após a completa dissolução dos polímeros e do ácido bórico, foi utilizado hidróxido de sódio 8 N para elevar o pH até um $\text{pH} \geq 12$. Em seguida as soluções ficaram em repouso por 24h.

Tabela 01. Formulações de géis de goma guar e hidroxipropilguar.

Polímero	Concentração do Polímero (g/L)	Concentração do Ácido Bórico (g/L)
Goma Guar	4	2,5
		2,75
		3
	4,5	2,5
		2,75
		3
	5	2,5
		2,75
		3
Hidroxipropilguar	4	2,5
		2,75
		3
	4,5	2,5
		2,75
		3
	5	2,5
		2,75
		3

Fonte: Autoria Própria.

Determinação do Teor de óleos e graxas (TOG)

Inicialmente foi preparada uma solução mãe com uma concentração de 200 ppm de petróleo, e foi realizada uma varredura no espectrofotômetro (200 – 900 nm), e foi definido um comprimento de onda de 330 nm. A solução mãe foi diluída com concentrações que variam entre 10 ppm e 200 ppm, em seguida foram lidas no espectrofotômetro na região UV-VIS. A partir dos dados obtidos foi construída uma curva analítica que relaciona a absorbância com a concentração de óleo.

Utilizando uma metodologia adaptada de Silva (2020), esse procedimento consiste na retirada de 10 ml da solução e colocada em um funil de decantação, em seguida a adição de 10 mL de n-hexano,

para a extração do óleo contido na água, realizando uma extração líquido-líquido, em seguida a solução foi agitada manualmente por um minuto e deixada em repouso para a separação das fases. Após a separação da água e do n-hexano, foi retirada a água e em seguida retirada uma alíquota do n-hexano e levada para o espectrofotômetro lido no UV-VIS.

Resultados e Discussão

As Tabelas 02 e 03 trazem os resultados da reticulação polimérica da goma guar e do hidroxipropilguar (HPG) após 24h do contato dos polímeros com a água produzida sintética.

Tabela 02. Resultados do tratamento da água produzida sintética com a goma guar após 24 h.

Amostras	Goma Guar (g/L)	Ácido Bórico (g/L)	ABS 24 h	Concentração (mg/L) 24 h	Remoção
Água produzida sintética	-	-	2,331	596,462	-
1	4	2,5	0,071	11,695	98,04 %
2	4	2,75	0,066	10,076	98,31 %
3	4	3	0,061	8,648	98,55 %
4	4,5	2,5	0,111	23,124	96,12 %
5	4,5	2,75	0,107	21,790	96,35 %
6	4,5	3	0,079	13,981	97,66 %
7	5	2,5	0,132	29,029	95,13 %
8	5	2,75	0,128	27,981	95,31 %
9	5	3	0,127	27,695	95,36 %

Fonte: Autoria Própria.

Tabela 03. Resultados do tratamento da água produzida sintética com o hidroxipropilguar após 24 h.

Amostras	HPG (g/L)	Ácido Bórico (g/L)	ABS 24 h	Concentração (mg/L) 24 h	Remoção
Água produzida sintética	-	-	1,649	421,675	-
1	4	2,5	0,210	52,615	87,52 %
2	4	2,75	0,167	41,675	90,12 %
3	4	3	0,139	34,496	91,82 %
4	4,5	2,5	0,105	25,778	93,89 %
5	4,5	2,75	0,088	21,248	94,96 %
6	4,5	3	0,080	19,197	95,45 %
7	5	2,5	0,035	7,744	98,16 %
8	5	2,75	0,035	7,744	98,16 %
9	5	3	0,031	6,632	98,43 %

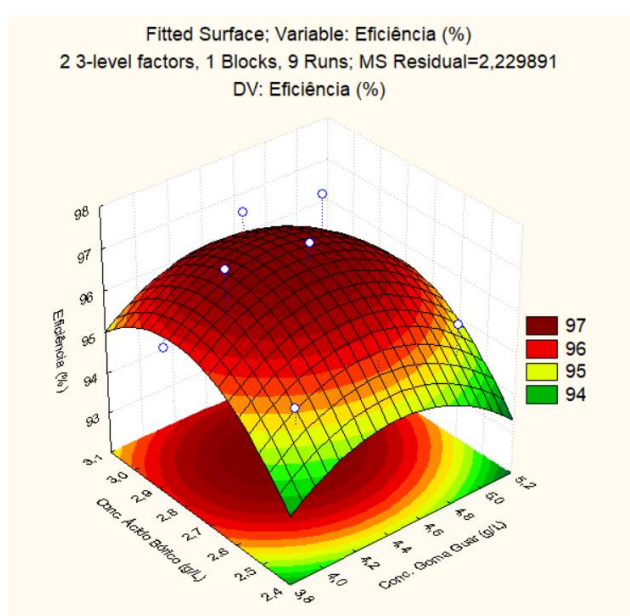
Fonte: Autoria Própria.

Com relação a goma guar, a concentração de 4 g/L do polímero foi a que proporcionou um melhor desempenho quanto a remoção do óleo, e em associação com 3 g/L do ácido bórico provocou uma redução significativa da concentração do óleo, a qual está muito abaixo do exigido pela resolução do CONAMA. Entretanto, as concentrações de 2,75 e 2,5 g/L do ácido bórico também deixaram a amostra com uma concentração do óleo dentro dos parâmetros exigidos. Já para o hidroxipropilguar a concentração de 5 g/L foi a que proporcionou um melhor desempenho quando a redução óleo. Para todas as concentrações de ácido bórico foram obtidas concentrações ótimas de óleo, todas muito abaixo do

padrão estabelecido, porém a concentração de 3 g/L gerou um resultado de 6,632 g/L o qual é menor que o a melhor concentração da goma guar, porém a concentração de óleo inicial da goma guar é superior a do hidroxipropil guar. A partir das análises desses dados a goma guar mostra-se com um desempenho melhor quando comparada com o hidroxipropilguar.

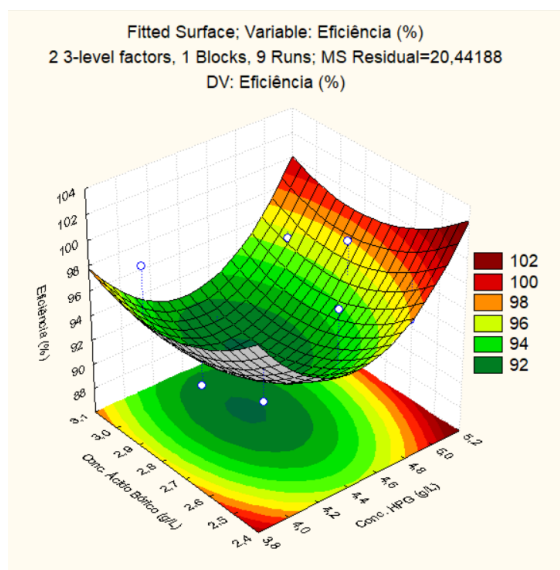
Em seguida foi realizado um mapeamento por superfície de resposta para os dois polímeros, com o intuito de mapear os principais efeitos e suas interações durante o processo de complexação. Foi adotado como resultado a eficiência de remoção de óleos e graxas após o planejamento fatorial 2^3 . Os níveis dos fatores foram designados como -1 (mínimo), 0 (médio) e 1 (máximo). Para processar os dados, foi utilizado o programa estatístico Statistic Software, versão 7.0, para obter as superfícies de respostas dos modelos ajustados (linear e quadrático) para a viscosidade aparente com base nos intervalos dos parâmetros avaliados. Após uma triagem dos fatores do planejamento fatorial, foi realizada uma análise da superfície de resposta usando o planejamento central composto para mapear a influência da viscosidade aparente com base nas variáveis e níveis utilizados. As Figuras 01 e 02 mostram os resultados desse processo.

Figura 01. Mapeamento por superfície de resposta para a goma guar



Fonte: Autoria Própria.

Figura 01. Mapeamento por superfície de resposta para o hidroxipropilguar



Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar o mapeamento por superfície de resposta, percebe-se que os polímeros se comportam de forma oposta, a goma guar ela tem seu melhor desempenho em baixas concentrações de polímero enquanto o hidroxipropilguar tem seu melhor desempenho em altas concentrações de polímero. Entretanto para os dois polímeros a máxima eficiência se dá em altas concentrações do ácido bórico. Também pode-se perceber que para o hidroxipropilguar é possível chegar a 100% de remoção, o que não aconteceu devidos alguns fatores como, pureza do polímero e dos reagentes, influência da vizinhança no sistema como variações de temperatura, velocidade e tempo de agitação.

Conclusões

A presença dos sais (NaCl e CaCl₂) no hidrogel dos polímeros de goma guar e hidroxipropilguar causou o colapso da estrutura polimérica devido ao efeito de salting-out. Com o colapso da estrutura, a solubilidade diminuiu, resultando na precipitação dos polímeros, o que foi responsável pela remoção do óleo presente no sobrenadante. Para a goma guar, os resultados apontam que para uma concentração de 4 g/L do polímero em associação com 3 g/L do ácido bórico proporcionaram uma remoção de até 98,55 %, ao longo do tempo e para o hidroxipropilguar, uma concentração de 5 g/L em associação com 3 g/L do ácido bórico, foi responsável por uma remoção de até 98,43 %.

Ao analisar os valores de remoção, percebe-se que a goma guar se sobressai em relação ao hidroxipropilguar. A vantagem da goma guar é que teve uma boa remoção em baixas concentrações, pensando em larga escala, seria mais viável trabalhar com a goma guar, visto que demandaria uma quantidade menor de reagentes.

Recomenda-se que outros tipos de biopolímeros também sejam avaliados com a presença de outros agentes reticulantes. Também é necessário que um estudo seja realizado com o gel após a complexação, visto que a literatura indica caminhos para a solução dos géis poliméricos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-55.1, pela concessão da bolsa e a UFERSA pela infraestrutura fornecida.

Referências Bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). Resolução ANP nº 881, de 08 de julho de 2022. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF, 12 jul. 2022.

BALABAN, R. C.; PAIXÃO, M. V. G. (2015). Application of guar gum in brine clarification and oily water treatment. International Journal of Biological Macromolecules. v. 108, 119-126. mar. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813017323279>. Acesso em: 17 jun. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO (IBP). Água Produzida. Caderno de Boas Práticas E&P, Diretrizes para o licenciamento ambiental de atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural em terra reate 2020. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2021/12/reate-2020.pdf>. Acesso em: 11 set. 2023.

ROCHA, Breno da Silva. Avaliação de metodologia combinada com uso de tensoativos e polieletrólitos para tratamento de água produzida. 2018. Dissertação de Mestrado.

SILVA, R. A. Influência de microgéis de hidroxipropilguar nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 66. 2015.

SILVA, D. C. da; WANDERLEY NETO, A. de O.; PERES, A. E. C.; DANTAS NETO, A. A.; DANTAS, T. N. C. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. Journal Of Materials Research and Technology, v. 9, n. 3, p.4476-4484, Elsevier BV. 2020.