

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



PROPOSTAS DE TRATAMENTO PARA AMOSTRAS DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Bárbara Helinska Ferreira Furtado, Larissa Sobral Hilário, Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte

UFRN- Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 9º PDPETRO.

PROPOSTAS DE TRATAMENTO PARA AMOSTRAS DE ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Abstract

The water produced is the largest effluent generated by the companies responsible for the exploration and production of oil. This water, which is disposed in the Treatment Station of the companies, has in its composition high levels of salts, dissolved oil, heavy metals and toxic substances, thus preventing reuse, disposal and injection without adequate prior treatment. This study was carried out in order to characterize the specific choices for each treatment process for three samples (P1, P2, P3) from the sedimentary basin, which were selected for the analysis of physicochemical parameters (DQO, suspended solids, total dissolved solids, sulfide and salinity), BTEX (benzene, xylene, toluene, ethylbenzene) and metals (iron, lead, silver, aluminum, magnesium, calcium, potassium, sodium, selenium). In the P1 sample the analyzes of the physical-chemical parameters (DQO = 57.50 mg / L, SS = 23 mg / L, sulphide = 6,654 mg / L, STD = 390 mg / L and salinity = 380 mg / L), among the proposed treatments were recommended and addressed the processes based on filtration, chemical precipitation, membranes, etc. In the P2 sample, the analyzes of BTEX parameters (benzene = 43,906 mg / L, toluene = 15,633 mg / L, ethylbenzene = 1,073 mg / L and xylene = 2,394 mg / L) were determined, showing values above the limits established by Conama 430, and the adsorption treatment is proposed. In the sample P3, the analyzes were performed for metals (iron = 0.213 mg / L, lead = 0.0040 mg / L, silver = 0.082 mg / L, aluminum = 6.39 mg / L, magnesium = 35 mg / L, Calcium = 220 mg / L, potassium = 30 mg / L, sodium = 170 mg / L, selenium = 0.009 mg / L. The most suitable treatment proposed for the removal of metals in sample P3 was the activated charcoal adsorption process, generally used for the removal of dissolved impurities which are generally found in small proportions, which may cause odor, color and taste. Due to the high content of contaminants in the samples, it is clear the need to carry out treatment for total removal or reduction until reaching the value established in the current environmental legislation for reuse, disposal or injection.

Keywords: Produced water, Treatments, Physicochemical parameters, BTEX, Metals

Introdução

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de energia utilizada como combustível, sendo constituído por centenas de diferentes substâncias químicas, com ampla maioria de hidrocarbonetos. No entanto, na indústria petrolífera, a água também se faz presente na rocha reservatório juntamente com o petróleo e o gás natural. Estes fluidos estão separados em três camadas bem definidas, o mais pesado, a água, fica na parte inferior da rocha, sobre ela o petróleo e acima deste, o gás (SILVA, 2000). Devido a sua formação, a água produzida é composta por uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, além de resíduos de aditivos químicos utilizados durante a produção e no processamento primário de petróleo (FIGUEREDO et al, 2014).

Esse trabalho tem como objetivo principal analisar alguns parâmetros da água produzida e posteriormente propor um tratamento que seja adequado de acordo com o seu destino final, que poderá ser: reuso, injeção ou descarte. Dessa forma, optou-se pela escolha de amostras de água produzida advindas da bacia Sedimentar Potiguar com o intuito de realizar diversas análises químicas com a finalidade de quantificar a carga de contaminantes presentes nas amostras selecionadas. Desta forma, será possível propor adequadamente um método de tratamento que seja eficaz na remoção dos poluentes presentes nas amostras de água produzida de petróleo selecionadas.

Metodologia

O estudo desenvolvido nesse trabalho foi dividido em duas partes, a primeira etapa da metodologia aplicada consistiu na realização da caracterização de amostras de água produzida advinda da Bacia Sedimentar Potiguar, as quais receberam um código para manter o seu sigilo sobre suas identidades. Na amostra P1 realizou-se a caracterização de parâmetros físico-químicos, já para a amostra P2 determinação de análises de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno), e por fim, na amostra P3 realização de análises para quantificação de metais. A Tabela 1 apresenta os parâmetros que serão avaliados para a caracterização das amostras de água produzida de petróleo oriundas da Bacia Potiguar.

Tabela 1: Parâmetros avaliados nas amostras de água produzida de petróleo.

Parâmetros				
Metais			Orgânicos	Físico-químicos
Magnésio	Lítio	Ferro	Benzeno	Salinidade
Cálcio	Manganês	Chumbo	Tolueno	Sólidos Totais
Potássio	Vanádio	Prata	Etilbenzeno	Sólidos Suspensos (SS)
Sódio	Níquel	Arsênio	Xileno	DQO
Selênio	Antimônio	Titânio		Sulfeto
Tálio	Zinco	Cobalto		
Cobre	Urânio			

Os ensaios para caracterização das amostras foram realizados segundo métodos normatizados, pois as normas asseguram as características desejáveis de produtos e serviços, como qualidade, segurança, confiabilidade, eficiência, bem como respeito ambiental economicamente viável, para garantia de resultados confiáveis e com qualidade. Sendo assim, na Tabela 2 é possível identificar as metodologias normatizadas utilizadas para as análises dos parâmetros desejados.

Tabela 2: Métodos utilizados nas análises dos parâmetros estudados.

Parâmetros	Método
Metais	USEPA 6010
BTEX	USEPA 8021B
Salinidade	APHA 2520B
SS	APHA 2540
STD	APHA 2540
Sulfeto	APHA 4500G
DQO	USEPA 410.4
USEPA: Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos	

A determinação de metais nesse trabalho foi baseado nos fundamentos de espectrometria de absorção ótica com plasma indutivamente acoplado. Essa técnica é baseada na medida da intensidade da radiação emitida quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. As espécies atômicas emitem linhas espectrais, tanto quantas forem suas possíveis transições eletrônicas. As linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento e a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado (HILÁRIO, 2012). Para tal, utilizou o equipamento ICP-OES da marca Thermo.

A determinação do BTEX foi realizada através da técnica de cromatografia gasosa (CG). Segundo Costa (2013), consiste em uma técnica para separação e análise de misturas de substâncias voláteis, que possui duas fases, a fase móvel (FM) em que a amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado (gás de arraste Hélio, Nitrogênio, Hidrogênio e Argônio) e a fase estacionária (FE) onde fluxo de gás que está com a amostra vaporizada passa por um tubo contendo a FE (coluna cromatográfica), ocorrendo a separação da mistura.

Os parâmetros salinidade e sólidos totais dissolvidos (STD) foram medidos simultaneamente no Medidor Multiparâmetro HANNA - HI 9828/4 (SENA, 2011).

Os sólidos suspensos (SS) correspondem à parte dos sólidos que pode ser retida por filtração, pois se encontram em suspensão no líquido foram determinados por meio da técnica analítica de espectrofotometria UV-visível. O espectrofotômetro utilizado nesse trabalho foi o D5000 da HACH, o qual se pode selecionar o comprimento de onda desejado que atravessa por uma solução, e mede a quantidade de luz absorvida pelo mesmo.

Para a análise de sulfeto de hidrogênio (H_2S) foi utilizado um titulador Potenciométrico, Titrande 809 da Metrohm, com o titulante de Nitrato de Prata 0,1N.

A análise de DQO (demanda química de oxigênio) trata-se de um método de digestão por reator que tem por objetivo a oxidação química da matéria orgânica, sendo obtida através de um oxidante forte, o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), em meio ácido, em elevada temperatura.

E por fim, a terceira etapa do trabalho consistiu na interpretação dos resultados das amostras e a proposição dos tratamentos mais eficientes e favoráveis para a remoção apenas dos contaminantes estudados da água produzida, tendo em vista o seu destino final.

Resultados e Discussão

Com base nos resultados obtidos através das análises físico-químicas apenas da amostra P1, pode-se discursar a respeito dos parâmetros apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros físico-químicos determinados na amostra P1.

Parâmetros	P1 (mg/L)
DQO	57,50
SS	23
Sulfeto	6,654
STD	390
Salinidade	380

Fonte: Dados de pesquisa

Sendo a DQO um indicador de contaminação revelando a quantidade da demanda química de oxigênio necessária para a oxidação da matéria orgânica, os valores elevados para amostra P1 se justificam pela grande quantidade de contaminantes presentes. Para injeção, deve-se tratar essas amostras para remoção ou redução do índice de DQO através de tratamento biológico, pois reduz os riscos de poluição ambiental e a contaminação de rios e lagos. Pode-se citar o processo aeróbico como melhor opção por ser economicamente viável para o tratamento de água produzida, levando considerando que o processo anaeróbico é muito lento. O desempenho do processo aeróbico é regido pela biodegradabilidade dos contaminantes da água produzida que geralmente se degradam com facilidade.

Já ao avaliar os sólidos suspensos, foi observado que a amostra P1 obteve um valor de 23 mg/L, sendo necessário o tratamento para a devida remoção. Caso essa água fosse utilizada para reinjeção essa

precisaria da remoção total dos sólidos suspensos para evitar problemas de tamponamento e obstrução dos poros do reservatório. O método de tratamento que poderia ter uma resposta mais eficaz na remoção dos sólidos suspensos seria a filtração, pois é economicamente mais viável utilizando materiais mais baratos como o carvão ativo ou então simples filtros de areia, ao passo que a flotação, por exemplo, utiliza ar (bolhas gasosas no interior da água produzida) para remoção dos sólidos necessitando de um maquinário um pouco mais complexo e conseqüentemente mais oneroso.

Em relação ao parâmetro de sulfeto, tem-se o valor máximo permitido (VMP) pelo padrão de lançamento de efluente, segundo o CONAMA nº 357, que é de 1,0 mg/L. Assim, os valores obtidos durante as análises de sulfeto para a amostra P1 foi de 6,654 mg/L. Logo, pode-se constatar que devido ao elevado valor de sulfeto na amostra essa necessita de tratamento para a remoção total ou redução até atingir o valor estabelecido na legislação vigente. Desta forma, o tratamento proposto para remoção do sulfeto da amostra de água produzida P1 seria por meio da precipitação química devido a maior facilidade e simplicidade operacional, além do baixo custo com as substâncias químicas, CaO por exemplo, que ao serem adicionadas produzem flocos que sedimentam, removendo assim o sulfeto livre na água. Um possível destino para essas águas produzidas com relação ao parâmetro de sulfeto seria a injeção, pois possivelmente após o tratamento não iria ocasionar problemas de acidez, evitando assim, contratempos com corrosão em tubulações, válvulas e equipamentos.

Referindo-se aos Sólidos Totais Dissolvidos (STD), pode-se observar que a amostra P1 apresenta o valor de 390 mg/L, necessitando de um tratamento para a remoção desses sólidos dissolvidos. O tratamento mais indicado para tratamento do STD seria a precipitação química, pois como dito anteriormente, tem baixo custo com produtos químicos e simples manuseio. Pois assim como os sólidos suspensos necessita serem, os sólidos totais dissolvidos requerem também essa total redução para evitar problemas de tamponamento e obstrução dos poros do reservatório, se caso essa água for destinada a reinjeção.

Para a salinidade, foi verificado que amostra P1 apresentou valor de 380 mg/L, demanda por tratamento para redução dessa quantidade de sal. Para injeção, por exemplo, será necessário também a redução da salinidade para que não ocorra problemas de corrosão e incrustações nos equipamentos. O método proposto seria o de separação por membranas que gera uma retenção de alta qualidade sobrepondo assim os tratamentos convencionais, podendo ser também empregada como uma etapa de pré tratamento para a dessalinização da água do mar.

Já em relação aos resultados obtidos através das análises do BTEX para a amostra P2, pode-se discursar a respeito dos parâmetros apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros BTEX determinados na amostra P2.

Parâmetros	P2 (mg/L)
Benzeno	43,906
Tolueno	15,633
Etilbenzeno	1,073
Xileno	2,394

Fonte: Dados de pesquisa

Segundo o CONAMA nº 430, tem-se que, o valor máximo permitido-VPM de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno, respectivamente: 1,2 mg/L, 1,2 mg/L, 0,84mg/L e 1,6 mg/L. Assim, para a amostra P2, todos os componentes do BTEX encontraram-se superiores ao VMP da legislação Conama nº 430, sendo necessário o tratamento antes do lançamento. Desta forma, recomenda-se utilizar o tratamento por adsorção utilizando o carvão ativado que elimina cor, óleos, odor,

mau gosto, remove substâncias orgânicas dissolvidas, e ainda apresenta baixo custo se comparado ao tratamento com ozônio. Destaca-se ainda a capacidade de proporcionar boa eficiência de remoção. Uma boa opção para destino dessa água, seria o reuso, transformando em água para irrigação certificando-se previamente que essa estaria isenta também de outros contaminantes.

Analizando os resultados obtidos através das análises dos metais apenas para a amostra P3, pode-se discursar a respeito dos parâmetros apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos metais determinados na amostra P3.

Parâmetros	P3 (mg/L)
Ferro	0,213
Chumbo	0,0040
Prata	0,082
Alumínio	6,39
Magnésio	35
Cálcio	220
Potássio	30
Sódio	170
Selênio	0,009

Fonte: Dados de pesquisa

Além dos metais apresentados na Tabela 5, também foram analisados os seguintes metais: arsênio, titânio, cobalto, tálio, cobre, lítio, manganês, vanádio, níquel, antimônio, zinco e urânio, todavia, esses metais apresentaram um valor menor do que o limite de detecção do LD do equipamento, tornando-se assim insignificantes.

O tratamento mais adequado proposto para remoção dos metais da amostra P3 foi a adsorção por carvão ativo utilizado geralmente para remoção de impurezas dissolvidas que geralmente são encontrados em pequenas proporções, podendo causar odor, cor e gosto nos fluidos. Além disso, o carvão também remove compostos orgânicos, fenólicos e outras substâncias que acabam diminuindo a qualidade final da água, que quando descartada em rios, gera poluição. Além de remover os metais pesados, pois esse adsorvente (carvão ativado) apresenta baixo custo no mercado. Esse processo é empregado também em outros segmentos industriais para reduzir os níveis de compostos nocivos ao ambiente dos efluentes. Um destino adequado para essas águas, com relação aos parâmetros monitorados na amostra P3, após tratada seria o descarte, pois não houve custo elevado para realizar o tratamento e se encontra dentro das exigências ambientais propostas pelo CONAMA nº 393.

Conclusões

Ao final desse trabalho foi possível concluir que as amostras de água produzida que foram analisadas em laboratório precisariam passar por tratamentos específicos, dependendo de cada parâmetro analisado em cada amostra.

Foi observado que na amostra P1, para os parâmetros físico-químicos analisados, apresentaram valores significativos de DQO e para tal foi proposto o método de tratamento biológico, enquanto que para os SS o tratamento de filtração seria o mais indicado, já para o sulfeto e STD esses necessitariam de tratamento para redução de suas concentrações e o método sugerido foi por precipitação química e finalmente, a salinidade que para sua redução nas amostras de trabalho foi sugerido tratamento por membranas, o destino da amostra P1 foi o de reinjeção.

Já para a amostra P2 que foi realizada na análise de BTEX, apresentou valores acima do VMP, sendo assim, o tratamento sugerido por adsorção utilizando carvão ativado.

Finalmente, no estudo da amostra de água produzida P3 dos quais se considerou as análises de metais, para esses foi recomendado, assim como para a amostra P2, a utilização de tratamento por adsorção, pois esse tratamento mostra-se versátil com a remoção de compostos orgânicos e inorgânicos.

Agradecimentos

À UFRN e ao NUPRRAR.

Referências Bibliográficas

CONAMA. Resolução Conama nº393, 9 de ago. 2007. Disponível em:<http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_2007_393.pdf>

Acesso em: 06 out. 2016.

CONAMA. Resolução Conama nº430, 11 de mai. 2011. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 10 out. 2016.

CONAMA. Resolução Conama nº357, 17 de mar. 2005. Disponível em:<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 10 out. 2016.

COSTA, T, **Cromatografia Gasosa**, CEFET,MG. Novembro, 2013. Disponível em:<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAa_4AE/cromatografia-gasosa> Acesso em: 03 nov. 2016.

FIGUEREDO, K.S.L.; MARTÍNEZ-HUITLE,C.A.; TEIXEIRA, A.B.R.; PINHO, AL.S.; VIVACQUA, C.A.; SILVA, D.R. 2014. **Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different productions zones of mature fields in the Potiguar Basin – Brazil**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 116: pp. 109-114.

HILÁRIO, S.L., **Estudo do potencial incrustante da água produzida com petróleo transportada em um duto da bacia potiguar**, Relatório de estágio supervisionado, UFRN, Natal/RN. Novembro, 2012.

SENA, S. F. M. **Estudo Hidroquímicos da Água Produzida de um determinado Campo de Petróleo da Bacia Potiguar**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, UFRN, Natal-RN. 2011.

SILVA FILHO, L.F.; **Avaliação e modelagem da absorção de H₂S do gás natural em coluna de leito estagnado**. Tese doutorado. Programa de graduação em engenharia química. UFRN. Natal/RN, Setembro, 2013.

SILVA, C. R.R.; **Água Produzida na Extração de Petróleo. Monografia. Escola politécnica Departamento Hidráulica e Saneamento**, UFBA, Salvador/BA. 13 jul. 2000. Disponível em:<http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias/mono_remi_r_silva.pdf>.

Acesso em: 06 out. 2016