

## ESTUDO DE MATERIAIS ADSORVENTES PARA TRATAR EFLUENTE DE INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Ana K. C. Oliveira<sup>1</sup>; Italo F. da Silva<sup>1</sup>; Cleonilson M. Barbosa<sup>1</sup>; Rosiney Araújo Martins<sup>1</sup>; Stephanie Christie Silva de Lima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN), campus Natal Central, Rio Grande do Norte, Brasil

**Palavras-Chave:** Petróleo, Adsorção, Contaminantes.

### Introdução

Atualmente, as questões ambientais estão sendo foco de várias discussões, sobretudo nas empresas de petróleo, onde o hidrocarboneto e seus derivados naturalmente trazem contaminações a solos e corpos d'água durante sua exploração e até mesmo na distribuição ou mau uso ou descarte (VIVIAN, 2015). Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás são gerados grandes volumes de efluentes contaminados formados naturalmente por água, óleo, gás, impurezas e contaminantes. Água de formação é a água que ocorre naturalmente nos poros de uma rocha e é produzida junto com o petróleo. Quando há volumes de águas de injeção no poço, estas se misturam às águas de formação, gerando elevadas quantidades de água contaminada principalmente por hidrocarbonetos e consideradas como resíduos ou efluentes chamadas águas produzidas de poços de petróleo (MACEDO JR, 2015; ANDRADE et al., 2010).

O CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), por meio da Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições, parâmetros, diretrizes e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, bem como complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. A Resolução nº 357/2005 definia condições e padrões para lançamento de quaisquer efluentes em corpos d'água. A Resolução nº 430/2011 firmou também padrões para lançamento de efluentes provenientes de sistemas de tratamento de esgotos sanitários, bem como lançamento de esgotos sanitários por meio de emissários submarinos. Nessa, o limite estabelecido para descarte de óleos e graxas é 20mg/L pra águas de descarte. No capítulo II, seção II, Artigo 16 da resolução nº 430, tem-se as condições e padrões de lançamento direto de efluentes no corpo hídrico receptor; nesta, o pH deve estar entre 5 e 9; e teor de óleos e graxas 20mg/L.

É importante salientar que a resolução CONAMA 430/2011 diz respeito apenas aos efluentes jogados em corpos d'água e que o gerador de efluente só poderá lançar o efluente no corpo hídrico após o tratamento adequado, em outras palavras, os padrões exigidos na resolução devem estar dentro do que foi especificado e serem garantidos. Assim, os limites estabelecidos para teor de óleos e graxas em águas lançadas nem sempre são atendidos e é importante estudos para promover um maior tratamento dessas águas para maior eficiência de remoção de óleo.

Nesse contexto, o presente estudo visa realizar testes de remoção do óleo contaminante em águas de produção de petróleo, a partir do processo de adsorção, utilizando três adsorventes (fibras de casca de coco, carvão ativo e areia de praia), em mesmas condições, para avaliar comparativamente a eficiência de remoção do óleo na amostra contaminada estudada.

## Material e Métodos

### Caracterização das amostras brutas

A princípio, realizaram-se estudos bibliográficos e científicos sobre águas produzidas de poços de petróleo e o processo de adsorção. Em seguida, analisaram-se os parâmetros da amostra de água bruta de poço de petróleo (Figura 01) cedida pela empresa Petrobras (Guamaré RN). Os parâmetros avaliados foram pH (phmetro DIGIMED), densidade (picnometria em balança analítica - Shimadzu), condutividade elétrica (condutivímetro TECNAL TEC4MP) e turbidez (turbidímetro TECNAL TB 2000). Após essa etapa, foram selecionados os seguintes materiais adsorventes para o tratamento da amostra contaminada com petróleo: casca de coco que passou pelo moinho de facas (fragmentada em fibras de 2 cm), carvão ativo granulado comercial (1,18mm) e areia de praia (praia do Forte- Natal). Os adsorventes foram secos em estufa a 105 °C. Estes materiais foram selecionados por suas composições apresentarem afinidade química com o petróleo ou características de armazenamento deste.

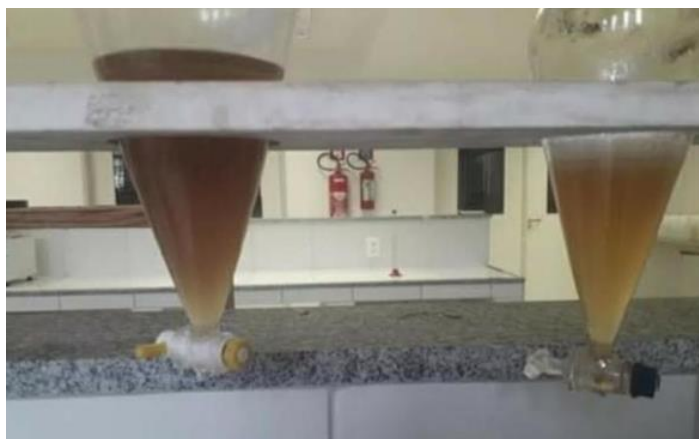


Figura 01 – Amostras brutas contaminadas com petróleo

### Processo de adsorção

Iniciou-se o procedimento homogeneizando-se a amostra de água bruta com um agitador de bancada sem aquecimento por 5min, já que o petróleo é mais leve que a água e apolar, tendendo a sobrenadar superficialmente; em sequência, foram medidos em proveta 240ml de amostra (quantidade suficiente para obter valores representativos no turbidímetro, em relação à água bruta e tratada). Em seguida, a turbidez da água bruta foi medida. Montou-se um sistema com funil simples de separação, utilizando-se um papel de filtro da marca X, conforme exposto na Figura 02, realizando-se através deste um teste em branco, onde a amostra bruta contaminada tem a turbidez lida antes e depois de atravessá-lo sem o adsorvente; ao fazê-lo, os valores de entrada e saída foram iguais, confirmando que o papel poderia ser utilizado apenas como suporte dos adsorventes sem interferir nos resultados; na base do suporte, foi posicionado um Erlenmeyer para recepção das amostras tratadas. Pesou-se a quantidade determinada de adsorvente utilizando a balança analítica, depositando-o no filtro 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 dos adsorventes: 5g, 30g, 60g, 90g, 120g e 140g com os três tipos de adsorventes.

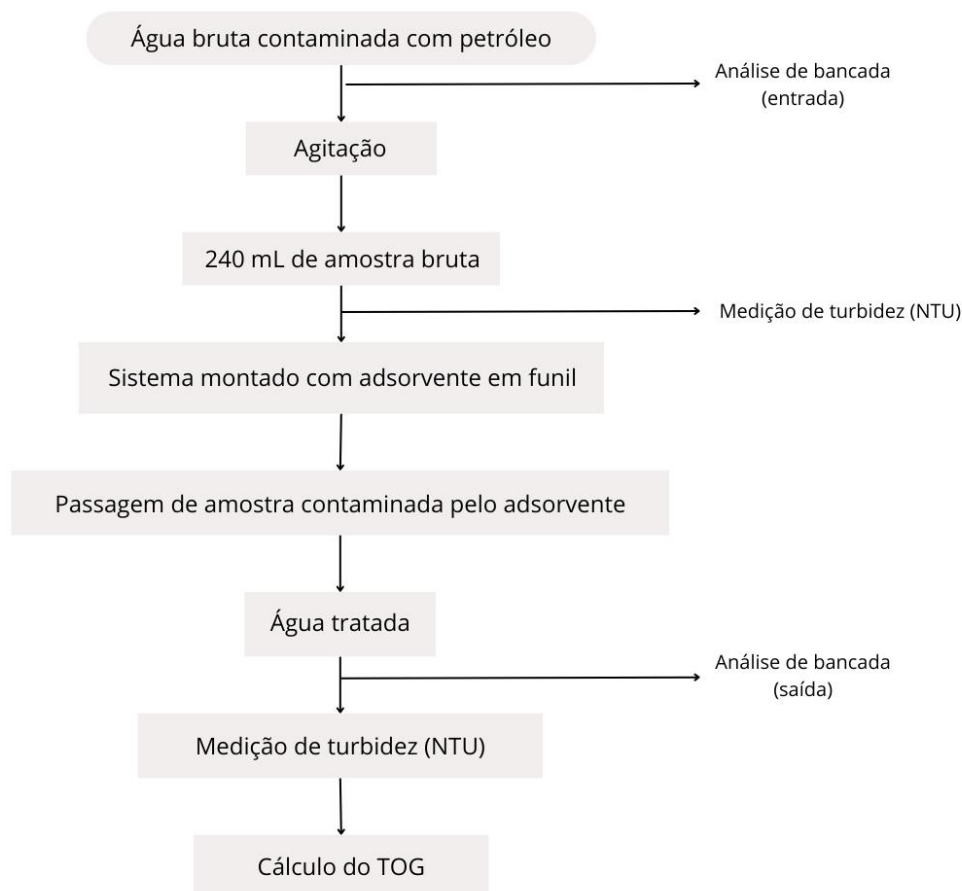


Figura 02 – Fluxograma do processo de remoção de petróleo

### Relação teor de óleos e graxas e turbidez

Para correlacionar as leituras de teor de óleos e graxas e leituras de turbidez, foram feitas leituras de Teor de Óleos e Graxas em águas produzidas reais, em triplicata, utilizando-se o equipamento Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp – MODELO HATR - T. As medições foram realizadas em ordem aleatória para evitar confusões e erros tendenciosos à resposta. Essas mesmas amostras foram lidas em turbidímetro TECNAL TB 2000 para realização da relação entre Teor de Óleos e Graxas e Turbidez (OLIVEIRA, 2015).

### Água tratada

A água bruta utilizada para os testes foi cedida pela Petrobras e submetida às medições dos parâmetros pH em pHmetro Tecnal, condutividade elétrica em condutivímetro Digimed, turbidez em turbidímetro Tecnal e densidade comum por picnometria. Após o tratamento com os três adsorventes, as mesmas leituras foram realizadas para cálculo de eficiência de separação do óleo em porcentagem.

## Resultados e Discussão

O estudo de correlação realizado entre as medições de Teor de óleos e graxas e turbidez relacionou várias amostras de águas produzidas (OLIVEIRA, 2015, p.74) medidas simultaneamente nos dois equipamentos, demonstrando uma correlação de  $R^2 = 0,9993$ , Figura 03 e equação 01:

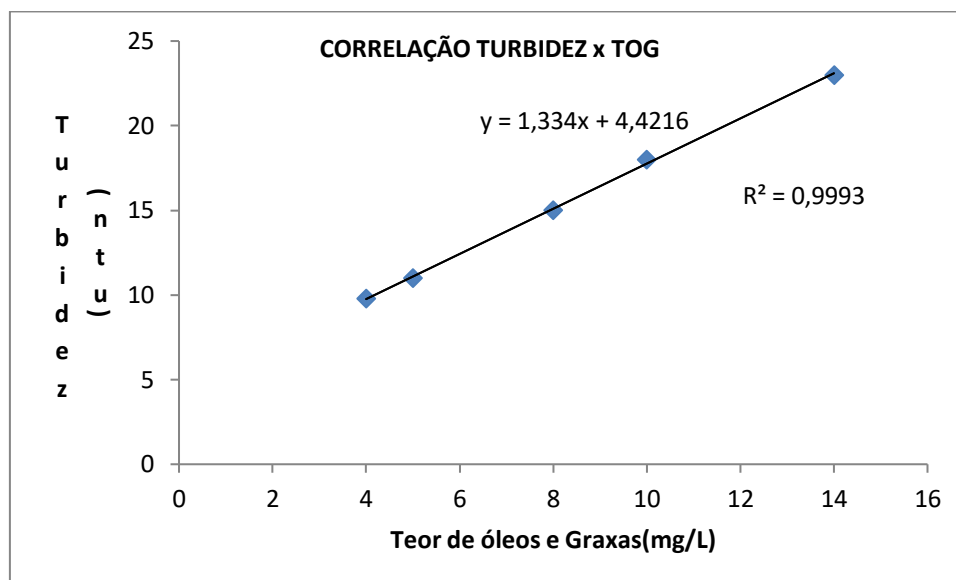


Figura 03 – Gráfico de correlação Turbidez e Tog

Segundo o gráfico de correlação de valores de turbidez em relação ao teor de óleos e graxas obtidos com várias amostras de águas de produção, obteve-se a relação mostrada na equação 01:

$$Eq\ 01: Turbidez\ (ntu) = 1,334 \cdot Tog\left(\frac{mg}{L}\right) + 4,4216$$

A água bruta utilizada nos testes de separação com três diferentes adsorventes, em diferentes massas destes, teve seus parâmetros medidos, como mostrado na Tabela 01:

Tabela 01: Resultados dos parâmetros da água bruta

pH	Condutividade elétrica a 25°C(ms/cm)	Turbidez (ntu)	TOG (mg/L)	Densidade (g/mL)
7,00	8,55	35,20	23,07	1,00

É interessante observar nos parâmetros da água bruta (Tabela 01) que o pH significa 7,0 que a água tem classificação neutra, mas não potável, e que é altamente contaminada para consumo. A alta condutividade elétrica era esperada, já que poços de petróleo apresentam alta salinidade de suas águas; a concentração em óleo está acima do que é permitido pela legislação CONAMA para esta amostra. A turbidez e a densidade foram as esperadas.

Os resultados dos parâmetros medidos na água tratada com os três adsorventes, em diferentes massas estão expostos na Tabela 02:

Tabela 02 – Medição de saída da água tratada

Massa (g)	pH	Cond. (ms/cm até 25°C)	Turbidez (NTU)	TOG (mg/L)	Densidade (g/mL)
<b>CASCA DE COCO</b>					
5	7,01	18,87	35,11	23,08	1,00
30	6,89	22,80	21,69	12,98	1,00
60	7,02	29,5	23,31	14,20	0,99
90	6,99	32,9	24,61	15,18	1,00
120	6,95	26,1	24,83	15,35	1,00
140	6,99	26,1	24,83	15,35	1,00
<b>CARVÃO ATIVO</b>					
5	7,00	8,87	24,40	15,02	0,98
30	7,22	8,80	6,33	1,43	0,99
60	7,35	9,10	21,33	12,71	0,99
90	6,99	8,89	28,86	18,38	1,00
120	6,35	8,99	30,21	19,39	1,00
140	6,99	8,90	30,62	19,70	1,00
<b>AREIA DE PRAIA</b>					
5	7,00	13,71	26,08	16,29	0,97
30	7,30	13,40	18,76	10,78	0,98
60	7,35	14,17	21,33	18,00	1,00
90	7,38	14,59	1,44	-2,24	1,01
120	7,39	17,36	5,54	0,84	1,00
140	7,26	17,00	23,94	14,68	1,01

Conforme Tabela 2, os pHs da água tratada permaneceram praticamente constantes com a utilização de todos os adsorventes; houve aumento da condutividade elétrica com o uso do adsorvente casca de coco e adsorvente 3, areia de praia. Houve pouca alteração dos valores das densidades na água tratada com os três adsorventes; os menores resultados para turbidez da água tratada foram observados com o uso do adsorvente 3 em 90g e 120g na faixa estudada. Contudo, houve perda de adsorvente em 90g da areia de praia.

A maior turbidez da saída foi verificada com o uso do adsorvente casca de coco, em 5g; provavelmente por sua alta quantidade de água e lignina, tendo mais afinidade aos álcoois, do que aos hidrocarbonetos, apresentando o pior resultado de remoção do óleo poluente. As altas turbidez do adsorvente 2, carvão ativo (que tem em sua composição carbônica afinidade química com o petróleo) são justificadas pela baixa área superficial do adsorvente, dada a sua granulometria média (1,18 mm), dificultando a interação com o óleo contaminante e reduzindo a eficiência de remoção. Acredita-se que se a granulometria do carvão fosse menor, com maior área superficial, a remoção seria mais eficiente. Porém, em uso de 30g do carvão, há uma remoção considerável do óleo, baixando bastante a turbidez e o teor de óleo.

Analisando os valores obtidos na utilização do adsorvente carvão ativo, observou-se seu maior percentual de remoção 93,80%, com o uso de 30g do adsorvente. Para os demais valores de massa destes analisados houve um decréscimo no processo de remoção, possivelmente devido ao fato do adsorvente utilizado ter sua área superficial reduzida pelo tamanho dos grãos; a eficiência certamente aumentaria com o uso de um tamanho de partícula menor do adsorvente.

Assim, apesar de apresentarem química composicional de afinidade de hidrocarbonetos, mostrando a apolaridade, os resultados de remoção de óleo na água, para o estudo realizado, não foram bons com o uso de carbono médio, sendo ainda menores em porcentagem que os demais adsorventes para a faixa estudada.

Observa-se que a partir de 60g, há maior eficiência de remoção de óleo com adsorvente 3, areia de praia, em todos os pontos estudados; o adsorvente 2, carvão, a partir deste ponto (60g), apresenta menor eficiência de remoção, estando próximo, mas ainda abaixo, da remoção do adsorvente casca de coco e adsorvente areia, que se destaca como o melhor adsorvente para remoção de óleo, no estudo realizado, sobretudo com uso de 120g de adsorvente, que reduz no estudo a remoção em 140g do adsorvente. Em 90g, houve perda de adsorvente, sendo mais confiável avaliar o ponto de remoção 120g deste. As condutividades maiores observadas se justificam pela salinidade da areia de praia.

De acordo com os valores obtidos na Tabela 03, acima, observou-se que o maior percentual de remoção (96,34%) do óleo ocorreu com o uso de 120g do adsorvente areia de praia, dentro da faixa estudada, provavelmente devido ao aspecto estrutural poroso que apresenta o adsorvente, característico de rochas que armazenam petróleo. Assim, o adsorvente captura melhor o poluente. Nas suas diferentes massas de 5 a 140g os valores de óleo diminuíram bastante usando-se areia de praia.

O pior resultado de remoção se deu com a casca do coco, 5g, já que a amostra de água teve resultado na medição de saída igual à amostra bruta e está acima do que a legislação indica.

## Conclusões

Com base nos estudos realizados bibliográficos, científicos e laboratoriais, foram testadas a eficiência e eficácia neste trabalho dos adsorventes carvão ativo e adsorvente areia de praia estudados. Embora o adsorvente carvão ativo tenha apresentado resultado satisfatório no ponto de uso 30g (93,80%), torna-se viável e mais eficaz o uso do adsorvente areia de praia, pois além de apresentar valores de adsorção mais eficientes, também possui menor custo e fácil acesso, tornando-o mais adequada para fins adsorventes para captura do óleo, pois não solubiliza em água e apresenta considerável remoção. Além disso, pode-se ampliar o estudo para uso de rejeitos de construção civil e mineração como adsorventes para promover um tratamento também eficaz e de menor custo. Conclui-se ainda que a casca do coco para a remoção do óleo não se mostrou eficaz.

## Referências

ANDRADE, V. T.; ANDRADE, B. G.; COSTA, B. R. S.; PEREIRA, O. A.; DEZOTTI, M. **Toxicity assessment of oil field produced water treated by evaporative processes to produce water to irrigation.** Water Science and Technology. v. 62, p. 693-700, 2010.

ANP, AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Acesso em: 05/11/2021.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 357, de 17/03/2005.

Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 430, de 13/05/2011.





Brasil. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 39379, de 08/08/2007.

BP, BRITISH PETROLEUM - Statistical Review of World Energy. Acesso em: 23/11/2021

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.

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.

CURI, Denise. Colorimetria – Determinação de Fe<sup>3+</sup> em água. Química nova na escola, n° 24, novembro 2006. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc24/eeq3.pdf>>. Acesso em: 25 out 2021.

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.

MACÊDO-JÚNIOR, R. O.; SILVA, D. P; RUZENE, D. S. **Água Produzida: Breve Estudo Sobre Geração e Potencial em Tratamentos.** Anais do VII Simpósio de Engenharia de Produção de Sergipe (2015), ISSN 2447-0635.

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.

OLIVEIRA, A.K.C. **Remoção simultânea de sulfetos e petróleo, a partir de águas produzidas utilizando o MDIF-Misturador Decantador à Inversão de Fases.** Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.112f. Natal, RN, 2015.

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. Viçosa, MG, 2004.

VIVIAN, R, B, **Análise de Contaminação em solo e água subterrânea por hidrocarbonetos derivados de petróleo.** Programa de pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa maria - UFSM-RS, 2015.