



Estudo comparativo de tratamento de águas produzidas contaminadas com petróleo através de dois processos de separação: adsorção com carvão ativo e extração líquido-líquido com querosene de aviação (QAV)

Ana Karla Costa de Oliveira¹, Alysson Bruno Lima de Oliveira², Airton Santos Araújo de Souza², Alessandra Cavalcante de Freitas Barbosa², Lamia Nogueira da Silva², Ana Elizabeth Bonato Asato³

¹Professora do Curso Técnico de Petróleo e Gás – IFRN NATAL CENTRAL - ORIENTADORA

²Bolsistas do Programa de Formação de Recursos Humanos, PFRH- Petrobrás, IFRN Natal -Central.

³ Bolsista do CNPq – IFRN NATAL CENTRAL

Resumo: 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 (OLIVEIRA, 2009). Dentre os seus contaminantes, encontram-se substâncias sólidas, sulfetos, metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor, estabelecidos pela resolução CONAMA 357. O presente trabalho tem como objetivo mostrar os valores de caracterização de uma amostra de água produzida proveniente do pólo petroquímico de Guamaré, através de uma sonda multiparamétrica com capacidade de avaliar vários parâmetros na água (pH, turbidez, condutividade, amônia, cloretos, nitrato) simultaneamente, e posteriormente, apresentar a eficiência de separação obtidas para dois processos: adsorção com carvão ativo e extração líquido-líquido, usando querosene de aviação como extratante. Para avaliação da eficiência de remoção dos teores de petróleo, utilizou-se o aparelho TOG/TPH da Wilks Enterprise Corp – Modelo HATR – T (TOG). Basicamente os materiais utilizados nos ensaios consistiram de carvão ativo, querosene de aviação (cedido pela PETROBRAS), funis de separação de 1000mL de capacidade e béqueres para transferência de amostras. Os resultados mostraram que os dois processos realizados para este trabalho, dentro das suas limitações, apresentaram valores de eficiências de remoção próximos a 90%, considerando-se a constituição química do carvão ativo e do querosene, ambos com afinidades naturais pelo petróleo. Observou-se também que o parâmetro turbidez é um fator a ser considerado, já que o carvão minimiza bastante seus teores, que são aumentados quando utiliza-se querosene na extração líquido-líquido, contrastando assim, com os baixos valores de contaminante obtidos pela leitura de TOG ao final do trabalho. Concluiu-se que muitos resultados foram obtidos e que estes atenderam às expectativas do projeto inicial, sendo base para trabalhos futuros com variação de granulometria dos carvões utilizados na adsorção e mudanças de outras variáveis na extração líquido-líquido.

Palavras-chave: Tratamento de águas produzidas, Carvão ativo, Adsorção, Extração Líquido-Líquido

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 (OLIVEIRA, 2009). Dentre os seus contaminantes encontram-se substâncias sólidas, sulfetos, metais pesados e o petróleo, cuja concentração, nestes efluentes, pode exceder os limites permissíveis pela legislação em vigor. Atualmente, a água utilizada para os experimentos, oriunda do pólo petroquímico de Guamaré, passa por um processo de decantação e é lançada a 5Km da costa (LIMA 1996). Vários estudos estão sendo realizados a fim de se obter alternativas que minimizem os teores de petróleo na água contaminada a ser descartada, de modo que estes venham a atender o limite permitido pelo CONAMA (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE) que para águas de descarte é 20ppm. Nesse contexto, o trabalho desenvolvido no âmbito do IFRN – NATAL-CENTRAL, com parceria do Departamento de Engenharia, UFRN, teve como objetivo a aplicação de técnicas de bancada para realização de separação do petróleo da água: técnicas de aplicação do carvão ativo (adsorção) e



extração com QAV (Querosene de Aviação). Assim, o trabalho obteve uma amostra de água produzida contaminada e caracterizada previamente, na qual foram realizados alguns ensaios para avaliação da eficiência de separação das técnicas utilizadas.

Além de realizar análises comparativas do processo de separação do petróleo, as análises de caracterização da água foram feitas através de uma sonda multiparamétrica, com capacidade de avaliar vários parâmetros da água produzida simultaneamente (CARVALHO, 2011).

Dessa maneira, o projeto ao qual este trabalho está vinculado tem como principal fundamento incrementar os conhecimentos teóricos e laboratoriais dos alunos do IFRN na área de fluidos de petróleo, especificamente relacionados ao processo de tratamento de águas produzidas, correlacionando as propriedades físico – químicas da água e do petróleo com os extratantes usados: carvão e querosene, além da análise comparativa dos parâmetros estabelecidos pelo CONAMA. Uma etapa posterior do trabalho é a realização de testes numa escala maior e com diferentes granulometrias do carvão ativo e mudanças nas variáveis analisadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 - 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.

2.2 – Extração líquido-líquido

Segundo Coulson e Richardson (1968) extração líquido-líquido é a separação dos constituintes misturados num líquido, por meio de um tratamento com um solvente extratante, no qual um ou mais componentes desejados se dissolvem preferencialmente neste solvente. Este, deve ter baixo custo, ser de fácil recuperação, imiscível, de densidade diferente do composto que contém o soluto que deve ter grande afinidade com o solvente.

2.3 – Caracterização da água de produção

Na água produzida, foram feitas leituras de parâmetros físicos e físico-químicos (concentração em cloreto, condutividade, oxigênio dissolvido), concentração em nitrato, turbidez, salinidade e temperatura). A análise do efluente foi realizada por meio de uma Sonda Multiparamétrica modelo MP TROLL 9500 (Figura 1) que é um equipamento indicado para monitoramento da qualidade de água e efluentes aquosos. É de fácil manuseio e permite a obtenção de vários parâmetros ao mesmo tempo, pois possui sensores inteligentes que são acoplados lado a lado em uma mesma medida. Outro fator importante é que a sonda possibilita o monitoramento por longos períodos, permitindo a opção de análise programada. Portanto, as medidas são determinadas continuamente e em tempo real.

O teor de óleos e graxas, antes e após os ensaios de adsorção e extração líquido – líquido, nas amostras, foi realizado através do aparelho Infracal TOG/TPH da Wilks Enterprise Corp – Modelo HATR – T (TOG).



Figura 1 – Visão da sonda mutiparamétrica

2.4 – Processo de adsorção com carvão ativo

Para realização dos ensaios utilizando o carvão ativo como adsorvente, utilizou-se carvão ativado comercial, com uma granulometria entre 6 e 10mm, para a adsorção; deste, diferentes massas de 5g, 10g, 15g, 20g, 25g foram inseridos em um funil de separação de 1000mL e a amostra de 200mL de água, contaminada com mesmo teor de petróleo, foram submetidas ao contato com estes carvões, separadamente (Figura 2). A água, isenta do óleo, foi coletada na saída e enviada para análise de TOG (teor de óleos e graxas). Foram realizadas leituras de entrada e saída das amostras.



Figura 2 – Esquema do funil de separação com carvão ativo e pedras de quartzo para estabilidade do material acima e algodão na base do carvão

2.5 Extração Líquido- Líquido com Querosene de Aviação (QAV)

Os testes consistiram de inserção de 500mL da mistura, em funis de decantação de 1000mL, variando-se as proporções O/A (orgânico/aquoso), e a concentração de extratante em QAV. Inicialmente, a água produzida, com uma concentração de 21ppm (pré-tratamento por Medeiros, 2008) e proveniente de separação em coluna MDIF foi homogeneizada e inserida em tambor de 5L. A relação orgânico/aquoso (1/3;1/2) foi definida (calculada) e medida em proveta de 100mL e 1000mL de capacidade, respectivamente, e transferida para bquer de 500mL. A mistura de extratante, juntamente com a água de produção contaminada foi submetida à agitação com barra magnética em agitador, durante 15min, para homogeneização das fases. Em seguida, a mistura foi enviada a funis de separação de 1000mL (Figura 3) de capacidade para decantação, formando duas fases. A fase inferior foi coletada para posterior leitura em equipamento infracal TOG.



Figura 3 – Esquema de decantação após extração líquido-líquido (água de produção com extratante QAV)

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A água produzida, submetida aos processos de adsorção em carvão ativo e extração líquido – líquido passou pela etapa de caracterização, realizada com a sonda multiparamétrica e pela análise de teor de óleos e graxas em aparelho INFRACAL, para comparação com os valores de referência (Tabela 1). Para a água submetida ao processo de tratamento com carvão ativo, a concentração de petróleo lido em TOG foi de 11ppm (ocasionada pelo tempo de decantação em bombonas); para a amostra de água submetida ao processo de tratamento por extração líquido-líquido, o valor de teor de óleos e graxas – TOG confirmado foi 21ppm.



Tabela 1 – Limites recomendados de alguns parâmetros físico –químicos para águas de descarte

CONSTITUINTE	MÍNIMO (mg/L)	MÁXIMO (mg/L)
CLORO RESIDUAL	1	350
CLORETOS	100	
SÓLIDOS EM SUSPENSÃO	30	
SÓLIDOS TOTAIS	2	2000
DISSOLVIDOS		
pH	6,0	8,5
SÓDIO	70	70

Fonte Mancuso e Santos (2003).

A tabela 2 mostra os resultados da água bruta, inalterada, a qual posteriormente foi submetida aos processos de separação para remoção do petróleo contaminante.

Tabela 2 – Análises físico – Químicas na água produzida bruta, através de leitura da sonda multiparamétrica

pH	Turbidez (NTU)	NO ₃ (ppm)	Cloreto(ppm)	Condutividade (mS/cm)	NH ₄ (ppm)
7.91	12.9	9.45	2507	710	6158
7.95	12.5	10.45	2636	705	7714
7.97	8.4	10.94	2725	703	7972
7.98	11.9	11.43	2792	701	8161
7.98	9.9	11.88	2843	702	8355
7.98	9.1	12.45	2876	699	8798
7.98	6.7	13.59	2919	698	9007

Os valores encontrados para os parâmetros medidos na água de produção (Tabela 1) demonstraram, baseados nos valores referência (Tabela 2), que o pH está dentro dos limites recomendáveis, mas com níveis de cloretos e condutividade bastante altos (750 – 2250µs/cm), já que trata-se de uma água de origem marítima; evidencia ainda níveis de turbidez, acima de 10 NTU, provavelmente pela existência de sólidos suspensos na água. Os valores referência estão descritos na tabela abaixo:

Tabela 3 – Resultados das análises realizadas na água tratada com carvão ativado

Tempo (min)	Ph	Turbidez NTU	NO3 mg/l	TOG (ppm)	Temperatura °C
3	7.16	8.1	14.15	2	22.6
5	7.39	7.9	16.18	1	22.55
7	7.59		16,00	2	22,00
9	7.47	7	17.50	1	22.68
11	7.51	6.3	19,00	1	22.83

Os valores referentes à água tratada com carvão ativo na tabela 3 mostram que para variações de tempo de 3,5,7,9,11min de contato entre o carvão ativo e a água houve uma remoção de petróleo de 91% em média, sem que o tempo, dentro deste limite, fosse um fator importante para alterações na leitura. Ou seja, a concentração para todos os tempos de separação, ficou em torno de valores quase iguais, mas com boa eficiência, em relação à concentração inicial que era de 11ppm de petróleo contaminante. O Ph não se alterou consideravelmente, encontrando-se nos limites do referencial estabelecido (Tabela 1). Os eletrodos de cloreto, condutividade e amônia apresentaram problemas de



bastante variação na leitura, não emitindo resultados confiáveis. A turbidez abaixo de 10 NTU evidenciou certa limpidez da amostra em relação às análises realizadas na água bruta (tabela 2), mostrando que o carvão ativo influencia positivamente na limpidez de efluentes contaminados e um valor de nitrato alto (acima de 10mg/L), principalmente em relação à tabela 2, cujos valores representam a amostra bruta. A eficiência de remoção pode ser explicada pela composição química do carvão, similar ao petróleo pela presença de carbono e a sua alta área superficial, permitindo boa adsorção no contato entre o óleo e a superfície do adsorvente.

Tabela 4 - Resultados das análises físico-químicas da água tratada por extração líquido - líquido

pH	Turbidez (NTU)	Condutividade	TOG (ppm)	Temperatura °C
		O/A = 1/2		
8,00	26,7	628	16	22°
8,07	31,3	717	11	22°
7,94	66,4	707	11	22°
		Relação O/A = 1/3		
8,42	34,6	547	02	22°
8,20	49,9	564	05	22°
8,16	36,3	582	16	22°

Observou-se uma eficiência de remoção maior para uma relação orgânico/aquoso de 1/3, verificando na tabela 4 que os ensaios foram feitos em triplicata para os dois casos: 1/2 e 1/3 de relação O/A. Nesse contexto, os dois primeiros testes da relação O/A foram mais satisfatórios, com uma eficiência de remoção maior no primeiro teste, numa porcentagem de 90% em relação à concentração inicial de petróleo contaminante de 20ppm para esta extração líquido-líquido (tabela 4). A condutividade da tabela 4, quando comparada àquela da tabela 2, diminuiu para relação orgânico/aquoso de 1/3, mas não se observam grandes mudanças da condutividade para a relação O/A de 1/2. No caso da turbidez, a presença do querosene pode ter limitado a transparência da amostra em contato com a água produzida, tornando-a mais turva. A eficiência de remoção dos dois processos utilizados (adsorção e extração líquido-líquido) para este trabalho, foram bastante próximas; porém, mais testes devem ser realizados, em condições mais uniformes. O fato de os dois processos apresentarem boas remoções pode ser explicado pela similaridade da composição do carvão, constituído por carbono e o querosene que é um derivado do petróleo, dessa forma, as naturezas da composição criam naturalmente uma afinidade dessas substâncias e assim um caminho facilitador para retirada da substância indesejada (petróleo contaminante) da água produzida da substância.

4. CONCLUSÕES

O trabalho realizado e os resultados obtidos foram satisfatórios de forma científica e acadêmica, pois com a pesquisa realizada foi possível analisar a água de produção e promover ensaios de tratamento sob duas técnicas de separação: adsorção e extração líquido-líquido. Também possibilitou uma grande interdisciplinaridade, já que equipes do curso de petróleo e gás e controle ambiental trabalharam em grupo, apresentando ainda um grande valor didático do ponto de vista da realização de prática laboratorial e contextualizou os alunos à indústria do petróleo e ao potencial econômico dessa região, mas considerando sua consciência crítica enquanto cidadão. Foi possível fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos com as normas estabelecidas pelo CONAMA para águas de descarte. Os trabalhos futuros vão se basear em adsorção do petróleo contaminante em diferentes



faixas de granulometrias de carvões e extrações usando outras relações orgânico/ aquoso para o querosene de aviação e a água de produção.

AGRADECIMENTOS

À UFRN que disponibilizou espaço físico para realização do trabalho e ao professor João Bosco de Araújo Paulo que chefia o laboratório de materiais no Departamento de Engenharia Química- UFRN.

REFERÊNCIAS

CARVALHO, P. C. A. P 2011. **Caracterização de água produzida na indústria de petróleo para fins de descarte e otimização do processo de separação óleo/água**. Exame de Qualificação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Ambiental, 2011.

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

CONAMA 357, **RESOLUÇÃO CONAMA** (Conselho Nacional do Meio-Ambiente) N° 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.

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.

MANCUSO, S. C. P & SANTOS, F. H; **Reúso de Água**: ed 1, São Paulo, Manole / USP, 2003

OLIVEIRA, Ana Karla Costa de Oliveira – **Extração Simultânea de Petróleo e de Metais Pesados em Águas Produzidas usando o Sistema MDIF com uma Mistura de QAV e Óleo de Coco como Extratante**. Dissertação do Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia, 2009.