

BANCADA X SONDA MULTIPARAMÉTRICA: ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS NA ÁGUA DE PRODUÇÃO DO PÓLO PETROQUÍMICO DE GUAMARÉ –RN (PETROBRAS) UM ESTUDO COMPARATIVO

Paulo Henrique Lucas do nascimento (1); Sthephany Katiuse Soares de Souza (2); Eduarda Evelylin Nascimento Maciel(3); Bruno Mateus Gustavo da Silva (4); Ana Karla Costa de Oliveira (5)

INSTITUTO FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, karla.costa@ifrn.edu.br

Resumo: A indústria do petróleo possui vários segmentos que podem impactar o meio ambiente. Dentre eles, a água de produção, tem ganhado destaque na problemática ambiental em virtude do grande volume gerado e de sua composição tóxica, sendo esta uma das maiores fontes de resíduos da indústria do petróleo. A composição da água de produção é fortemente dependente do campo produtor. O presente trabalho tem como objetivo analisar físico-quimicamente a água de produção do pólo petroquímico de Guamaré –RN. As análises foram realizadas através das técnicas de bancada e sonda multiparamétrica, com o intuito de compará-las e saber qual é a mais eficiente. As amostras foram submetidas a análises para caracterização: pH, Turbidez, Cloretos, TOG, Condutividade. A partir dos resultados observou-se que não houve variabilidade marcante nas duas leituras para ambos os parâmetros o que foi positivo, do ponto de vista da repetitividade e confiabilidade dos resultados. Os resultados encontrados foram comparados com os limites estabelecidos pela legislação CONAMA, notando que o pH está dentro dos limites esperados, a turbidez aponta para uma água não potável, os cloretos e condutividade indicaram alta salinidade coerente com a água produzida.

Palavras-chave: Água produzida, sonda multiparamétrica, análises bancada.

1. Introdução

A indústria do petróleo possui vários segmentos que podem impactar o meio ambiente, dentre eles, a água de produção tem ganhado destaque na problemática ambiental em virtude do grande volume gerado e de sua composição tóxica, sendo esta uma das maiores fontes de resíduos da indústria do petróleo (Barros et al, 2013). A composição da água de produção é fortemente dependente do campo produtor. Segundo Puglia, 2011, um bom exemplo é a água produzida na Petrobras-Unidade Operacional do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE); uma única ETE (Estação de Tratamento de Efluente) desta unidade recebe efluentes de 48 poços (onshore e offshore), o que leva a grandes variações na qualidade da água, resultando em um complicador aos futuros processos de tratamento. A água de produção é uma mistura complexa e sua variação de componentes é muito grande, sendo necessário caracterizá-la através de análises, para avaliar sua composição; sobretudo para saber se ela tem um caráter de reúso industrial e efeito positivo ao meio-ambiente, já que grande volume dessa água é descartada (Oliveira, 2009).

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

www.conepetro.com.br

O presente trabalho tem como objetivo mostrar as análises realizadas em uma amostra de água de produção real (oriunda da PETROBRAS) e fazer um estudo comparativo, discutindo se esta amostra atende aos limites estabelecidos pela legislação CONAMA (Conselho Nacional do Meio ambiente) - *RESOLUÇÃO Nº 393, DE 08 DE AGOSTO DE 2007* “*Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.*” Outro objetivo do trabalho é comparar a eficiência das duas técnicas, pelas quais a água foi avaliada: técnica de bancada e técnica de sonda multiparamétrica. A técnica de bancada compreende as medidas de: pH, turbidez, cloretos, TOG e condutividade e a técnica da sonda multiparamétrica, é aquela que dispõe de vários eletrodos na sonda que fazem todas as análises em uma única amostra.

Para realização do trabalho, foram feitas pesquisas bibliográficas sobre água de produção de petróleo e análises laboratoriais no IFRN (Instituto Federal do RN), com amostras cedidas pela empresa PETROBRAS e com parceria na UFRN (Universidade Federal do RN).

2. Metodologia

2.1 Coleta e Conservação De Amostras

As amostras utilizadas na pesquisa foram obtidas a partir de águas produzidas pré-tratadas por separador água óleo (SAO) existente em uma ETE da Petrobras (UO – RNCE). Segundo PUGLIA 2011, esta unidade recebe água de produção de 48 diferentes campos produtores de petróleo, sendo que deste total 41 são campos onshore e apenas 7 são offshore, o que caracteriza ainda mais a variabilidade e complexidade da composição química do efluente estudado.

Para conservação das amostras, estas foram refrigeradas por 24h. Após atingirem temperatura ambiente, estas foram analisadas em relação ao pH, condutividade, cloretos, condutividade; para análise de TOG (Teor de Óleos e Graxas), 1L de amostra foi acidificado até atingir pH próximo a 2,00.

2.2 Parâmetros avaliados nas análises

Foram realizadas análises de pH, condutividade, turbidez, cloretos e Tog por se tratarem de parâmetros importantes para caracterização da água

de produção e significantes para possíveis tratamentos e reúsos industriais desta água. Para a realização das análises da água de produção foram utilizados basicamente três equipamentos: sonda multiparamétrica, modelo MP TROLL 9500, condutivímetro da Digimed, modelo MD – 31 e o Infracal TOG/TPH da Wilks Enterprise Corp.- Modelo HATR-T. Os limites referenciais recomendados para estas águas em relação à turbidez estão na tabela 01.

Tabela 01 Limites estabelecidos para a TURBIDEZ

Usos da água	Limites de turbidez recomendados(NTU)
Água potável	< 0,5 a 5,0
Água subterrânea típica	< 1,0
Piscicultura	10 a 40

Na tabela 02 estão expostos os limites estabelecidos para pH, Tog, Cloretos e a relação de condutividade e salinidade:

Tabela 02 – Limites estabelecidos pela legislação para os parâmetros medidos Fonte – Mota (1997)

Parâmetros	Limites recomendados (CONAMA)	Condutividade ($\mu\text{s}/\text{cm}$), a 25° C	Risco de Salinidade
pH (águas de descarte)	5 -9	Menor que 250	Baixo
Tog(águas de descarte óleos minerais)	20 ppm	Entre 250 e 750	Médio
Cloretos	100 – 350	Entre 750 e 2.250	Alto
		Acima de 2.250	Muito alta

3 . Análises de bancada

3.1 Análises por aparelhos de bancada

a) pH

A medida de pH é realizada para verificação da acidez da amostra. Neste caso, foi realizada utilizando um pHmetro eletrônico da marca DIGIMED. O eletrodo foi inserido na amostra e quando estabilizava a leitura era registrada em planilhas. As medidas eram realizadas em duplicata.

b) Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade foram realizadas em condutivímetro da marca DIGIMED e relacionadas com os níveis de cloretos. Esta medida faz uma quantificação da capacidade de conduzir corrente elétrica. O eletrodo de medido era inserido na amostra e, quando esta estabilizava, a leitura era realizada. As medidas foram feitas em duplicata.

c) Cloretos

Método de Mohr

A – Preparou-se e Padronizou-se Solução de Nitrato de Prata 0,1mol/L

1. Pesou-se a massa de AgNO_3 (previamente seca em estufa a 150°C por 2h) necessária para preparar 250mL de solução 0,1mol/L.

2. Para a padronização, utilizou-se aproximadamente 0,17g de NaCl em um erlenmeyer, adicionando-se 80mL de água e 1mL de cromato de potássio 5% (indicador).

Titulou-se com a solução de nitrato de prata, lentamente, agitando o frasco até que a cor avermelhada formada pela adição de cada gota desaparecesse cada vez mais lentamente (isto é indicação de que a maior parte do cloreto está precipitada). Continuou-se a adição gota a gota até que ocorreu uma mudança de cor fraca mas distinta, que persistiu após agitação forte. Foi feita uma correção de branco do indicador, adicionando 0,5g de carbonato de cálcio e 1mL do indicador a um volume de água igual ao volume final da titulação.

Deve-se titular com a solução de nitrato de prata até que a cor do branco fique igual a da solução titulada. A correção do branco não deve ser muito maior que 0,1mL e esse volume deve ser deduzido do volume gasto na titulação. A análise foi feita em duplicata. A Equação 01 mostra o cálculo para concentração de íons cloretos:

$$MgCl^- / L = [(A - B) \times M \times 35453] / V_{am} \text{ Equação (1)}$$

A= volume da solução AgNO_3 gasto para titular a amostra, em mL

B= volume da solução de AgNO_3 gasto para titular o branco, em mL

M=concentração molar da solução de AgNO_3

V_{am} = volume utilizado na amostra , em mL

d) Turbidez

Foram realizadas medidas de turbidez em turbidímetro de bancada microprocessado. A turbidez é uma característica física da água, decorrente da presença de substâncias em suspensão, ou seja, sólidos suspensos, finamente divididos ou em estado coloidal, e de organismos microscópicos.

Os equipamentos mais utilizados para medir a turbidez são os nefelômetros. Estes aparelhos medem, numa célula fotoelétrica, a quantidade de luz dispersa através da amostra de água, a 90º da luz incidente. A escala de medição é calibrada com padrões conhecidos, geralmente preparados com solução de formazina, e permite medir valores tão baixos como 0,1 UJT, com uma precisão de $\pm 10\%$. Não há, entretanto, uma relação direta entre a quantidade de luz dispersa a 90º e a que, como no tubo de Jackson, atravessa diretamente a amostra. Desse modo, não faz sentido calibrar-se os nefelômetros em unidades Jackson e é preferível, neste caso, a denominação de Unidades Nefelométricas de Turbidez - UNT (ou NTU em Inglês).

e) TOG

As análises de Teor de óleos e graxas na água de produção foram realizadas, extraindo-se o petróleo das amostras, utilizando –se hexano. Posteriormente, as amostras são lidas , em duplicata, em aparelho TOG Infracal TOG/TPH da Wilks Interprise Corp – MODELO HATR – T.

4. Análises por sonda multiparamétrica

A sonda sonda multiparamétrica, modelo MP TROLL 9500 (figura 01) possui local para inserção de vários eletrodos com capacidade de diferentes medidas de parâmetros da água. Neste caso, três eletrodos simultaneamente foram

utilizados: pH, turbidez, cloretos e condutividade. A medida de Tog foi lida em aparelho de bancada.



Figura 01 – Visão das partes e medição na sonda

4.1. Procedimento Experimental

Iniciou-se o procedimento com a retirada de 240ml da AP (água bruta), do funil de decantação de 1000ml, da qual foi medido os parâmetros ph, condutividade elétrica (ms/cm), densidade (g/mL) e sua turbidez (NTU) Em seguida, o papel de filtro foi colocado no funil simples de laboratório, e, na base do suporte, um erlenmeyer para recepção das amostras tratadas, mostrado na figura 01. Pesou-se a quantidade determinada de adsorvente utilizando a balança analítica, depositando-o no filtro (no qual foi feito um teste em branco para garantir a não interferência química nos resultados, funcionando apenas como suporte dos adsorventes) 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: 5g, 30g, 60g, 90g, 120g e 140g; com os três tipos de adsorventes escolhidos.

5. RESULTADOS

Os resultados obtidos das análises na água de produção estão expostos na tabela 03. As análises foram feitas através de equipamentos de bancada (pHmetro, condutivímetro, turbidímetro, titulação e analisador de óleos e graxas, em duplicata.

Tabela 03 – Resultados de bancada e da sonda nas análises da água produzida do pólo petroquímico de Guamaré.

PARÂMETROS	EQUIPAMENTOS DE BANCADA		SONDA MULTIPARAMÉTRICA	
	Leitura 01	Leitura 02	Leitura 01	Leitura 02
pH	8,01	7,45	7,84	7,79
Turbidez (NTU)	7,52	7,46	7,4	7,52
Cloretos (PPM)	4356	4625	4516	4560
TOG (PPM)	78	76	78	76
CONDUTIVIDADE(us/cm a 25/c)	4710	4560	4600	4657

Através das análises realizadas, observou-se que não houve variabilidade marcante nas duas leituras para todos os parâmetros, o que foi positivo, do ponto de vista da repetitividade e confiabilidade dos resultados. Em relação às duas técnicas, verifica-se que são eficazes na avaliação da água, porém, a sonda multiparamétrica tem uma vantagem em relação à economia de tempo, reagentes e espaço, pois a sonda permite analisar vários parâmetros simultaneamente.

A partir dos valores encontrados nas medidas, comparando-se com os limites estabelecidos pela legislação, concluiu-se que o pH está dentro dos limites esperados; a turbidez aponta para uma água não potável e que pode ter um tratamento posterior, mesmo com aquele realizado na PETROBRAS. Os valores de cloretos e condutividade indicam alta salinidade, típica de água do mar, coerente com a água produzida. Em relação à baixa turbidez das amostras, é um indicativo de que a concentração de petróleo se encontra na fase superior da cubeta, implicando na fase inferior limpeza das amostras e o teor de óleos e graxas (TOG) mais alto indica que na amostra o petróleo estava separado pelo sua baixa densidade em relação à água, e, que no método do TOG INFRACAL, havendo extração com hexano, os valores em ppm indicaram que a amostra utilizada necessita de um tratamento prévio para ser reutilizada ,segundo legislação CONAMA 357/430.

6. CONCLUSÕES

O trabalho realizado e os seus resultados foram bastante satisfatórios do ponto de vista científico e industrial, uma vez que obtive-se êxito em todas as análises, tais elas: pH, Turbidez, Cloretos, TOG e Condutividade. Ao final de todos os experimentos, pôde-se perceber que a sonda multiparamétrica é mais eficiente e eficaz do que a técnica de bancada, pois os resultados obtidos por meio dessa técnica chegam o mais próximo do esperado e com menor tempo. Numa indústria de avanços tão rápidos como a do petróleo é essencial que com os milhares de litros de água produzidas gerados, haja equipamentos modernos e com melhores eficiência, que otimizem o trabalho e o tempo para as análises pertinentes à área. Os valores em ppm de TOG indicaram que a amostra utilizada necessita de um tratamento prévio para ser descartada ou reutilizada, segundo legislação CONAMA 357/430 que estabelece 20ppm para este tipo de água de descarte.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARROS NETO, E. L.; DANTAS NETO A.A.; GRIMALDI, M. C.; MOURA, M. C. P. A. **Treatment of Oilfield Produced Water: a cleaner process for producing sodium carbonate (soda ash).** BRAZILIAN JOURNAL OF PETROLEUM AND GAS, v. 7 n. 1 p. 031-041, 2013; ISSN 1982-0593.

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.** Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia Ambiental, 2011.

CONAMA 393, **RESOLUÇÃO CONAMA** (Conselho Nacional do Meio-Ambiente) Nº 393, de 08 de agosto de 2007.

OLIVEIRA, A. K. 2009. **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.