

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE PETRÓLEO EM ÁGUAS PRODUZIDAS

Larissa Cândido Gomes da Silva ¹
Eduardo Matheus de Souza Silva ²
Ana Karla Costa de Oliveira ³

RESUMO

Um dos grandes desafios enfrentados pelas indústrias petrolíferas é realizar o gerenciamento ambientalmente correto de seus subprodutos. Dentre eles está a água produzida (AP), um efluente composto por materiais tóxicos, gases dissolvidos, matéria recalcitrante e outros componentes capazes de provocar degradação ambiental. Sob esse viés, é necessário estudar e avaliar metodologias para associar desenvolvimento e meio ambiente, intentando estabelecer relações sustentáveis entre ambos. Assim, o objetivo central desta pesquisa consistiu em comparar o processo de adsorção do café (comercial e residual) e do carvão ativo de granulometria média (4mm) em uma amostra de água produzida disponibilizada pela Petrobras (RN). A adsorção, nesse caso, é abordada como uma forma de mitigar os impactos ambientais, pois possibilita a retenção de partículas líquidas ou gasosas sobre a superfície do sólido, otimizando o reuso do efluente em outras atividades. Podemos, portanto, classificar a pesquisa como bibliográfica, na medida em que se apropriou das resoluções do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para o seu desenvolvimento; e experimental, porquanto realizou testes laboratoriais a fim de compará-los com a literatura específica. Os resultados obtidos apontaram que após o efluente passar pelas três formas de adsorção, o carvão ativo apresentou melhor desempenho em relação ao café, uma vez que obteve resultados mais significativos em relação à turbidez. Essa eficiência pode ser justificada pelo fato do carvão ser um adsorvente com maior porosidade e interação com cadeias de hidrocarbonetos, além de apresentar proporcionalidade à massa de adsorvente utilizado: quanto maior a quantidade de adsorvente, maior a adsorção.

Palavras-chave: Água produzida, Adsorção, Café, Carvão ativo, Degradação ambiental.

INTRODUÇÃO

As atividades petrolíferas, responsáveis pela ampliação das perspectivas econômicas em vários países, apresentam controvérsias quando o gerenciamento ambientalmente adequado de seus subprodutos é colocado em pauta. Tem-se, nesse sentido, uma discussão que abrange as esferas econômica, social e ambiental, as quais devem resultar em um desenvolvimento que atenda “às necessidades do presente sem comprometer a possibilidade de as gerações futuras atenderem as suas próprias necessidades” (CMMAD, 1991, p. 46).

¹ Discente do Curso Técnico em Controle Ambiental do Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN, laricgs09@gmail.com;

² Discente do Curso Técnico em Controle Ambiental do Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN, eduardolinkado@gmail.com;

³ Professora Doutora do Curso Técnico em Controle Ambiental do Instituto Federal do Rio Grande do Norte – IFRN, karla.costa@ifrn.edu.br.

Um dos subprodutos advindos da indústria do petróleo caracterizado por sua alta capacidade de degradação ambiental é a água produzida (AP). Trata-se da água aprisionada em formações rochosas subterrâneas e direcionada à superfície por meio da perfuração de poços em locais específicos (SOUZA *et al.*, 2015). Contudo, esse efluente é composto por elevados teores de sais, óleos, matéria orgânica recalcitrante, substâncias tóxicas, gases dissolvidos e microrganismos, dificultando o reuso, descarte e injeção do efluente sem tratamento prévio adequado (FERREIRA, 2016).

Nesse sentido, o gerenciamento adequado dessas águas é um grande desafio para a indústria petrolífera, a qual se torna responsável por atentar-se não somente ao processo produtivo, mas às formas de mitigar os impactos ambientais oriundos de suas atividades. Para Vieira (2011), as águas produzidas, caso não sejam tratadas, podem resultar em danos nocivos ao meio ambiente, como poluição e contaminação dos aquíferos, perda da biodiversidade e contaminação do solo.

Torna-se indispensável, portanto, estudar métodos para reaproveitar a maior quantidade possível de resíduos advindos de atividades petrolíferas, principalmente as águas produzidas, intentando preservar os recursos naturais através de uma política de poluidor pagador, a qual vise diminuir as poluições que podem ser causadas pela produção do petróleo e coadune com a consecução de um meio ambiente ecologicamente equilibrado.

Por isso, o presente trabalho teve como objetivo comparar três materiais adsorventes (café comercial, café residual e carvão ativo) para a remoção de petróleo na água produzida, avaliando-se a melhor eficiência de remoção do petróleo, ou seja, a diminuição da turbidez.

METODOLOGIA

Os procedimentos metodológicos utilizados para o desenvolvimento deste estudo foram divididos em duas etapas: seleção de materiais teóricos e procedimento experimental. Trata-se de uma pesquisa quantitativa, que engloba fatores como coleta, categorização e comparação dos dados com a literatura específica. Em função disso, a fase inicial do estudo consistiu em pesquisas bibliográficas acerca da indústria petrolífera e impactos ambientais. Sob esse viés, analisaram-se artigos científicos e parâmetros legislativos para o descarte de efluentes, especialmente por meio das resoluções do CONAMA e de dispositivos constitucionais, como o artigo 225 da Constituição Federal.

LEGISLAÇÃO

No Brasil, um dos dispositivos legais responsáveis por regulamentar a produção e o descarte das águas produzidas é a Resolução CONAMA n° 393/2007, que serve como complemento a Resolução n° 357/2005, e dispõe sobre o “descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, estabelece padrão de descarte de óleos e graxas, define parâmetros de monitoramento, e dá outras providências” (CONAMA, 2007, p. 1). Ambos os documentos foram complementados e alterados pela Resolução n° 430/2011, cujo intento é salvaguardar a salubridade do ambiente marinho, tendo em vista seu valor ecológico e econômico, bem como mitigar os impactos ambientais advindos do descarte incorreto de efluentes.

Para estabelecer medidas profiláticas contra a degradação ambiental, o CONAMA, através da Resolução n° 393/2007, especificamente em seu artigo 5°, discorre que “o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L”, além de que a concentração dessas substâncias deve ser determinada por métodos gravimétricos (CONAMA, 2007, p. 2). É necessário atentar-se às formas de minimizar esses impactos porque o meio ambiente é uma fonte esgotável de recursos, mas as necessidades humanas são ilimitadas. Assim, precisamos encontrar métodos de promover o crescimento econômico sem comprometer a salubridade do ambiente (TESSLER, 2004).

Os óleos presentes na AP podem se apresentar de três formas: livre, solúvel e em emulsão. Segundo Bader (2007), o óleo livre compreende aquele que está distribuído em gotas de grandes diâmetros; o solúvel trata-se do óleo composto pelos hidrocarbonetos menos insolúveis em água e por fenóis; e o óleo em emulsão se refere ao que está distribuído em gotas de pequenos diâmetros. Ou seja, o óleo em emulsão é mais difícil de ser separado da água em função de sua distribuição em áreas micrométricas, como também por ser composto de hidrocarbonetos praticamente insolúveis.

Em consequência dos impactos que essas substâncias podem causar ao meio ambiente, a resolução n° 393/2007, do CONAMA, também reitera, por meio do artigo 7°, que somente o “órgão ambiental competente poderá autorizar o descarte de água produzida acima das condições e padrões estabelecidos nesta Resolução em condições de contingências operacionais temporárias, mediante aprovação de programa e cronograma elaborados pelo empreendedor para solução destas condições” (CONAMA, 2007, p. 3). Ademais, a entidade responsável tem

autonomia para “exigir, nos processos de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte do corpo receptor” (CONAMA, 2011, p. 3).

Partindo desse pressuposto, faz-se necessária uma contínua verificação do cumprimento dos parâmetros dispostos na legislação, dado que negligências nesse processo poderão causar consequências irreversíveis ao meio ambiente, a exemplo do derramamento de petróleo ocorrido no Golfo Pérsico em janeiro de 1991, que provocou a extinção de várias espécies animais e vegetais em função do despejo de, aproximadamente, 1 milhão e 300 mil litros de óleo no mar.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Após as pesquisas bibliográficas, deu-se início às análises laboratoriais concernentes à caracterização de amostras de AP, disponibilizadas pela Petrobras (RN). Para tanto, delimitou-se parâmetros específicos para averiguar as propriedades físicas do efluente, quais sejam, pH, condutividade elétrica (mS/cm) e turbidez (NTU) antes e após a utilização de três adsorventes: café comercial, café residual e carvão ativo de granulometria média (4mm). Essa técnica foi realizada, primeiramente, com a pesagem de 5g, 10g, 15g e 20g dos adsorventes em uma balança analítica e o acondicionamento do material em beakers (figura 01).

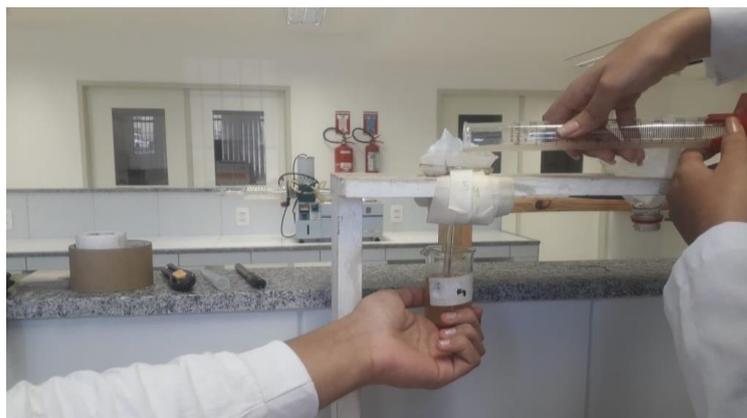
Figura 01 – Amostras de café comercial com 5g, 10g, 15g e 20g após pesagem.



Fonte: os autores (2019).

O processo de adsorção, após a pesagem, compreendeu a medição de 100 ml da AP em uma proveta e a transferência do líquido para funis revestidos com filtros de papel, refazendo, ao fim procedimento, os testes das propriedades físicas das amostras tratadas (figura 02).

Figura 02 – Processo de adsorção.



Fonte: os autores (2019).

Antes do procedimento, os adsorventes foram previamente secos em estufa a 100°C, objetivando estabelecer uma comparação entre o desempenho de remoção de óleos da AP entre eles. Com os testes finalizados, a averiguação dos parâmetros físicos do efluente foi refeita, atentando-se, especialmente, aos nuances das taxas de turbidez, que indicam o desempenho dos adsorventes em estudo na remoção de petróleo da água produzida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, analisaram-se as propriedades físicas da amostra de água produzida bruta, ou seja, antes do processo de adsorção, averiguando os parâmetros pH, condutividade elétrica (mS/cm) e turbidez (NTU). Desse procedimento, foram obtidos os resultados expressos na tabela 01, que caracterizam a amostra estudada de pH ácido, condutividade elétrica de 4,45 mS/cm a 25°C e com um grande nível de impurezas, o qual pode ser vislumbrado por meio da alta taxa de turbidez, considerando os padrões de potabilidade da água. São eles: 1 NTU para a saída das estações de tratamento e 5 NTU em quaisquer outros pontos da rede de distribuição (FUNASA, 2015). Contudo, esse efluente possui altas taxas de sais, óleos e substâncias tóxicas, sendo, pois, extremamente nocivo ao consumo humano e ao ambiente, por isso a relevância de propor métodos que congracem meio ambiente e desenvolvimento visando o bem-estar comum.

Tabela 01 – Resultado dos parâmetros da amostra bruta.

pH	Condutividade elétrica (mS/cm a 25°C)	Turbidez (NTU)
2,45	4,45	1249

Fonte: os autores (2019).

Ao utilizar os três adsorventes em variações gravimétricas de 5g, 10g, 15g e 20g, foi possível observar mudanças nas propriedades da amostra, especialmente na turbidez, que se refere à presença de óleo e materiais sólidos e em suspensão, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, no efluente analisado. Dessa maneira, a medida em que as taxas de turbidez variam, pode-se analisar a eficiência da remoção de óleos com os adsorventes em estudo, comparando-os entre si para saber qual é o mais eficaz nesse procedimento. Após o processo de adsorção utilizando café comercial, café residual e carvão ativo de granulometria média (4mm), mensuraram-se, novamente, os parâmetros físicos da amostra, obtendo os resultados esquematizados nas tabelas 02 e 03, que referem-se à capacidade de adsorção do café comercial e residual, respectivamente, e 04, em relação ao desempenho do carvão ativo em tal processo.

Tabela 02 – Resultado dos parâmetros utilizando café comercial como adsorvente.

Massa (g)	pH	Condutividade elétrica (mS/cm a 25 °C)	Turbidez (NTU)
5	2,71	3,78	1137
10	3,11	3,27	1153
15	2,92	3,70	1095
20	3,32	3,44	1281

Fonte: os autores (2019).

Tabela 03 – Resultado dos parâmetros utilizando o café residual como adsorvente.

Massa (g)	pH	Condutividade elétrica (mS/cm a 25 °C)	Turbidez (NTU)
5	3,15	3,89	1300
10	3,10	4,50	---
15	3,10	3,90	1226
20	3,14	4,00	1193

Fonte: os autores (2019).

A tabelas 02 e 03 sintetizam os dados obtidos no processo de adsorção utilizando pó de café, em sua forma comercial e residual, como adsorvente. Estudos desenvolvidos por Rocha, Moreira e Reis (2012) mostraram a eficiência do uso do café como adsorvente na remoção de Cobre II em solução aquosa, reiterando a importância de reaproveitamento dos resíduos sólidos domiciliares. A borra do café, citada neste trabalho como “café residual”, possui óleos que podem contaminar o solo e, conseqüentemente, os lençóis freáticos, constituindo uma maneira natural de adsorver metais de efluentes. No entanto, devido a sua baixa porosidade e ao efluente utilizado em nosso caso, a água produzida, composta por longas e complexas cadeias carbônicas, o uso do café como adsorvente não gerou reduções significativas nas taxas de turbidez.

A primeira adsorção, com café comercial, conforme a tabela 02, apresentou poucas variações dessa propriedade, tendo em vista que essa taxa com 5g foi de 1137 NTU, seguida de 1153 NTU com 10g, um aumento de 16 NTU variando 5g de adsorvente. Posteriormente, ao aumentar a massa para 15g, reduziu-se a turbidez em 58 NTU, chegando ao valor de 1095 NTU, o menor resultado utilizando esse adsorvente. No entanto, com 20g de café, esse valor voltou a subir, finalizando a análise com 1281 NTU. A diferença entre a maior e a menor taxa de turbidez, com 20g e 15g, respectivamente, foi de 186 NTU, um número pequeno quando comparado aos resultados obtidos com outros adsorventes, como o carvão ativo, que também é objeto de análise deste estudo.

No que concerne aos demais parâmetros da água, percebeu-se que a acidez também varia conforme a massa dos adsorventes: com 5g de café comercial, o pH da amostra era de 2,71; já com 20g, a maior massa, esse valor subiu para 3,32. Isso mostra uma diminuição na acidez do efluente a partir do processo de adsorção. Ademais, a condutividade elétrica da AP também apresentou variações: de 3,27 (com 10g de adsorvente) a 3,78 (com 5g). Assim, nota-se, de modo geral, que a composição química do adsorvente interfere significativamente na capacidade da amostra em conduzir correntes elétricas.

Nesse processo, utilizou-se, também, o café residual (conhecido popularmente como “borra”) na adsorção. Vislumbrou-se que, apesar de possuir a mesma composição química do café comercial, o resíduo apresentou resultados diferenciados em relação aos parâmetros analisados, os quais foram organizados e mensurados na tabela 03. Ao iniciar as análises do efluente pós adsorção com café residual, uma das diferenças em relação ao café comercial se refere às taxas de turbidez. Enquanto, no primeiro, esse valor foi de 1300 NTU, o segundo apresentou 1137 NTU, uma variância de 163 unidades. Isso pode ser explicado pelo fato de os

resíduos apresentarem contato maior com o meio externo, principalmente através dos recipientes em que são acondicionados, facilitando, deste modo, a aderência a partículas micrométricas que serão responsáveis por aumentar sua turbidez, bem como em função da baixa afinidade do adsorvente com cadeias carbônicas.

O pH do efluente, caracterizado como ácido, praticamente não teve alterações significativas, variando entre 3,10 (com 10g e 15g de adsorvente) e 3,15 (com 15g), ou seja, uma diferença de 0,05 entre o maior e o menor valor, já com o café comercial essa diferença foi de 0,61. A capacidade da amostra de conduzir corrente elétrica, medida em mS/cm, também sofreu alterações: 3,89 com 5g de adsorvente; 4,50 com 10g; 3,90 com 15g e 4,00 com 20g. Além disso, foi possível vislumbrar que as taxas de turbidez são inversamente proporcionais às variações gravimétricas dos adsorventes, ou seja, a medida em que a massa aumenta, o nível de turbidez diminui. No entanto, a diferença entre as turbidez do café residual foi de 107 NTU, enquanto a do café comercial foi 186 NTU, apontando uma maior eficiência deste na remoção de petróleo em águas produzidas, embora o café não seja o melhor adsorvente para adquirir bons resultados nesta prática.

Realizados os testes com o café em suas duas formas, analisou-se o desempenho do carvão ativo no processo de adsorção, a fim de comparar, entre estes, qual deles é mais viável para remover petróleo das águas produzidas. Diferentemente dos adsorventes citados anteriormente, o carvão ativado possui afinidade com longas cadeias de hidrocarbonetos e maior porosidade, favorecendo melhores resultados em relação às propriedades físicas estudadas, especialmente à turbidez. Outrossim, esse adsorvente é utilizado como purificador de águas para fins potáveis e industriais, pois é capaz de eliminar boa parte das substâncias tóxicas e matéria em suspensão do efluente (LETTERMAN, 1999). Podemos ratificar isso por meio da análise dos parâmetros físicos antes e depois do processo de adsorção, sintetizados na tabela 04.

Tabela 04– Resultado dos parâmetros utilizando o carvão ativo de granulometria média (4mm) como adsorvente.

Massa (g)	pH	Condutividade elétrica (mS/cm a 25 °C)	Turbidez (NTU)
5	3,12	4,10	1000
10	3,00	4,12	904,15

15	3,12	4,09	807,35
20	2,99	4,00	710,55

Fonte: os autores (2019).

Com a variação das massas, o pH da amostra não teve alterações relevantes, situando-se entre 3,12 (com 5g e 15g de adsorvente) e 2,99 (com 20g). A condutividade elétrica, de uma forma geral, diminuiu conforme a massa dos adsorventes ia sendo aumentada. Contudo, a propriedade que obteve as alterações mais relevantes foi a turbidez, indicando a eficácia do carvão ativo de granulometria média (4mm) na remoção de óleos e matéria orgânica em suspensão do efluente. Nesse caso, a variação das turbidez foi 289,45 NTU, o melhor resultado obtido dentre os adsorventes analisados neste estudo. Pode-se associar essa remoção de partículas, segundo Oliveira *et al.* (2014), ao fato do carvão ativo ser obtido por meio de materiais lignocelulósicos, como madeira, bagaço de cana-de-açúcar e casca de coco *in natura*, que conferem porosidade ao material e o tornam um dos adsorventes mais versáteis para a remoção de óleos das águas produzidas, como é possível vislumbrar na tabela 05.

Tabela 05 - Comparativo da turbidez (NTU) entre os adsorventes utilizados.

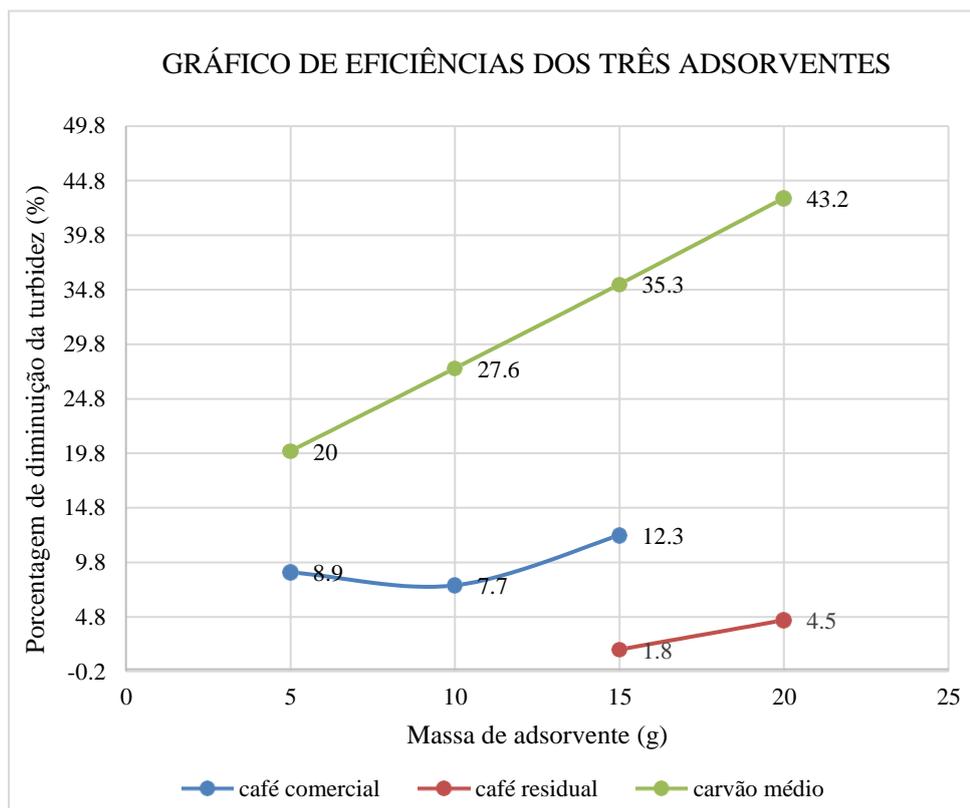
Massa dos adsorventes (g)	Café comercial	Café residual	Carvão ativo (granulometria 4mm)
5	1137	1300	1000
10	1153	---	904,15
15	1095	1226	807,35
20	1281	1193	710,55

Fonte: os autores (2019).

Os dados obtidos neste estudo foram apresentados, de forma sintética e sistematizada, na tabela acima. A partir dela, pôde-se constatar uma maior eficiência na remoção de óleos das águas produzidas ao utilizar o carvão ativo como adsorvente, em função de sua composição química e afinidade com os hidrocarbonetos, como mencionado anteriormente. Esse diagnóstico foi baseado, principalmente, nas variações entre as maiores e menores taxas de turbidez para os três adsorventes, sendo elas: 186 NTU para o café comercial, 107 NTU para o

café residual e 289,45 NTU para o carvão ativo. Assim, apesar de os cafés comercial e residual também consistirem em uma forma, embora não muito eficiente, de adsorver petróleo da água produzida, as taxas de turbidez ratificam que, dentre os adsorventes analisados neste estudo, o carvão ativo é o que mais se aproxima de uma remoção eficaz, como mostrado no gráfico que representa as eficiências de remoção para os três adsorventes utilizados.

Figura 03 – Eficiência de minimização da turbidez.



Fonte: os autores (2019).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após análises bibliográficas e laboratoriais, torna-se evidente, diante os resultados obtidos, a eficiência que o carvão ativo possui em relação ao pó de café quando utilizado como adsorvente para a remoção de petróleo em águas produzidas, tendo em vista a redução mais significativa dos índices de turbidez (em torno de 43% de minimização da turbidez). Devido a vasta gama de dificuldades que permeiam o processo produtivo do petróleo, utilizar o carvão ativo a fim de adsorver os óleos presente na AP é uma opção eficiente, pois reduzirá as dificuldades no tratamento da água produzida, corroborando com a reutilização desse efluente em outras atividades, a fim de evitar desperdícios. Assim, reitera-se a importância de um

congruência entre desenvolvimento e meio ambiente nos processos industriais, para que seja possível materializar a consecução de um meio ambiente ecologicamente equilibrado para as presentes e futuras gerações.

REFERÊNCIAS

BADER, M. S. H. **Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations.** *Article in Desalination* 208(1-3):159-168 **Desalination**, v. 208, n. 1-3, p.159- 168, abr. 2007.

CMMAD – Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. **Nosso Futuro Comum.** 2a ed. Tradução de *Our Common Future*. Rio de Janeiro: Editora da Fundação Getúlio Vargas, 1991.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 393**, de 8 de agosto de 2007. Complementa a Resolução CONAMA n° 357/2005 (art. 43, § 4o). Brasília: Senado, 2007.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n° 430**, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução n° 357/2005. Brasília: Senado, 2011. 9 p.

FERREIRA, B. H. **Estudo dos processos de tratamento de água produzida de petróleo.** 2016. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Centro Tecnológico, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

FUNASA - FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. **Manual de Controle da Qualidade da Água para Técnicos que Trabalham em ETAS.** Brasília: Funasa, 2014. 116 p.

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies.** 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, 1999. 1 v.

OLIVEIRA, L. H. *et al.* Aplicação de carvão ativado no tratamento da água produzida sintética na indústria petroquímica. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014, [Blucher Chemical Engineering Proceedings, v.1, n.2].

ROCHA, C. C; MOREIRA, G. C; REIS, C. Utilização da borra de café na adsorção de Cu (II) em solução. In: Congresso Brasileiro de Química, 2012, Recife. **Anais do 52° Congresso Brasileiro de Química**, 2012, v. 1, s/p.

SOUZA, J. S. B. *et al.* Estudo das técnicas de caracterização e tratamento de água produzida de petróleo visando sua reinjeção. In: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2015, Campina Grande. **Anais do I CONEPETRO**, 2015, v.1, p. 1-9.

TESSLER, L. G. **Tutelas jurisdicionais do meio ambiente**. 1. ed. São Paulo: Editora Revista dos Tribunais, 2004. v. 1. 400p.

VIEIRA, V. M. **Modelo de avaliação do gerenciamento da água produzida em operações de produção de petróleo e gás natural em bacias terrestres brasileiras**. 2016. 155 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.