



ÁGUAS RESIDUAIS DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA: UMA INTRODUÇÃO

Daniel Pereira Maurício de Barros¹; Iliana de Oliveira Guimarães²

¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – daniel.pereira909@gmail.com

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba – iliana.guimaraes@ifpb.edu.br

RESUMO

Devido ao grande volume de água produzida, o setor de petróleo e gás vem apresentando especial preocupação no que diz respeito ao gerenciamento desse resíduo, seja pela necessidade de atender à legislação ambiental, seja para se precaver diante do atual cenário de atenção em torno dos recursos hídricos. A água produzida tem grande potencial de poluição, tendo em vista a sua composição rica, sobretudo, em produtos químicos e óleo dissolvido. Por isso, se faz necessário uma série de tratamentos visando minimizar ou extinguir os efeitos nocivos desses constituintes. Todavia, processos convencionais de tratamento como a separação gravitacional, a flotação e os hidrociclones, podem não apresentar a eficiência necessária, abrindo espaço para o surgimento de processos não convencionais, como tratamentos químicos, biológicos e processos de separação por membranas. O objetivo deste artigo é abordar, de maneira introdutória, as questões envolvidas no gerenciamento de águas residuais da indústria petrolífera.

Palavras-chave: Água produzida, gerenciamento, petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis representam a maior parcela da matriz energética brasileira, constituindo 57% da oferta interna de energia. Sobretudo, é notória a participação do gás natural e dos derivados do petróleo, que juntos totalizam pouco mais de 52% do montante energético requerido (TOLMASQUIM, GUERREIRO e GORINI, 2007). A projeção é de que em 2030 esse percentual decresça para 46%, cedendo espaço para fontes de energia renováveis, isentas de subprodutos agressivos ao meio ambiente e que geram menor custo de processamento, tal como a biomassa extraída da cana-de-açúcar (EPE, 2014). Nesse aspecto, é constante a preocupação da indústria petrolífera, pois a extração de petróleo e gás está associada à geração de grandes volumes de água residual, os quais

tendem a aumentar com o amadurecimento da jazida. Em esfera global, estima-se que são produzidos três barris de água residual para cada barril de petróleo (AHMADUN et al., 2009).

A água residual ou água produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo, normalmente proveniente da própria rocha reservatório ou de poços de injeção, mecanismo bastante utilizado na recuperação secundária do óleo (SILVA, 2000). Além de não agregar valor econômico à mercadoria e superdimensionar o maquinário da indústria petrolífera, a composição da AP é responsável por induzir problemas de corrosão e incrustação nas instalações de produção, transporte e refino (KUNERT, 2007). Dessa forma, seu gerenciamento inclui medidas que possibilitem a minimização



da quantidade de AP e o seu devido encaminhamento para descarte, injeção ou reuso (DA MOTTA et al., 2013).

Água e hidrocarbonetos são praticamente imiscíveis em condições normais, facilitando a remoção da maior parte da água produzida. Entretanto, o fluxo turbulento existente no processo de extração do petróleo, associado a um longo período de exposição a condições favoráveis de temperatura e pressão, possibilita a aparição de gotículas de óleo na forma livre, dispersa, emulsionada e dissolvida na AP. Por isso, a AP deve passar por tratamentos específicos, conforme o destino final determinado (SILVA, 2000).

Para se adequar as normas do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão responsável pela regulamentação das leis ambientais brasileiras, é comum a utilização de métodos convencionais como a separação gravitacional, a flotação e os hidrociclones. Todavia, estes métodos podem não apresentar a devida eficiência para gotículas de óleo emulsionado ou dissolvido e, por isso, outras tecnologias entram em ação (KUNERT, 2007).

Diante disso, o objetivo desse trabalho é fazer uma introdução sobre as águas residuais da indústria petrolífera, analisando origem, composição, características e questões envolvidas no seu gerenciamento.

2. ÁGUA PRODUZIDA

A escassez de água deixou de ser um problema específico das regiões áridas e ganhou acentuado reconhecimento em escala mundial. Por isso, as medidas de preservação deste recurso incluem o seu uso consciente e o devido reaproveitamento de toda e qualquer fonte de água (DA SILVA, 2010). Sabendo que atualmente o setor industrial é responsável pelo consumo da maior parte dos recursos hídricos disponíveis mundialmente, torna-se aparente o fato

de que a água será um dos grandes desafios do século XXI (CAVACO e DE BARROS, 2005).

A AP é o principal resíduo associado ao setor de petróleo e gás, com uma estimativa global de produção de 77 bilhões de barris por ano (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013). Diante disso, os processos de reutilização e descarte da água produzida ganham espaço nas recentes discussões a respeito do gerenciamento dos recursos hídricos, levando em conta seu potencial de poluição em contraste com as tecnologias disponíveis para tratamento.

As características físico-químicas da AP são funções da localização do campo, da formação geológica com que esteve em contato e do tipo de hidrocarboneto produzido pelo poço (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013). Seus componentes básicos podem ser dispostos nas seguintes categorias: microrganismos, gases dissolvidos, sólidos da produção, compostos químicos residuais da produção, minerais dissolvidos da formação e óleo (DA MOTTA et al., 2013).

2.1. Microrganismos

Análises biológicas indicam a existência de 50 a 100 células de microrganismos por mL, número que poderia ser maior caso não houvesse tantos produtos químicos tóxicos na constituição da AP (WANG et al., 2001). As bactérias podem entupir equipamentos e tubulações, sendo também atuantes na formação de emulsões de difícil ruptura e na metabolização de sulfeto de hidrogênio, que pode ser corrosivo (VEIL et al., 2004).

2.2. Gases dissolvidos

Normalmente o sulfeto de hidrogênio, o dióxido de carbono e as frações do gás natural, que incluem o metano, o etano, o propano e o butano, se encontram dissolvidos na AP (STEWART e ARNOLD, 2011). Essas substâncias favorecem a formação de



corrosão e, por apresentar componentes inflamáveis, podem representar fontes de risco para as instalações.

2.3. Sólidos da produção

Essa categoria inclui os sólidos carregados durante a operação de extração que vão desde areia e silte, até produtos de corrosão e incrustação. A quantidade de sólidos de produção é bastante variável e, quando em excesso, pode causar a parada do sistema de tratamento de água produzida. Alguns podem formar lamas oleosas em equipamentos de produção e exigem a remoção e eliminação periódica (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013).

2.4. Produtos químicos

Os compostos químicos utilizados no tratamento ou na prevenção de problemas operacionais preocupam devido à contribuição para o aumento da toxicidade da AP, mesmo em baixas concentrações. Aqui estão inclusos os biocidas, os inibidores de corrosão e produtos que ajudam na quebra das emulsões (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013). Além disso, reações entre os diversos produtos químicos podem formar emulsões mais estáveis, tornando assim a separação da AP menos eficiente (VEIL et al., 2004).

2.5. Minerais da formação

A formação geológica da jazida é responsável pela diversidade de compostos presentes na AP, tais como sais dissolvidos, metais pesados e material radioativo de ocorrência natural. Os compostos salinos formados pelos íons de sódio e cloro são os mais comuns (DA MOTTA et al., 2013). Os metais zinco, chumbo, manganês, ferro e bário normalmente estão presentes na AP e podem precipitar, formando sólidos indesejáveis que dificultam os processos de tratamento (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013). Os radionuclídeos mais

comuns são os elementos Rádio-236 e Rádio-238 (GOMES, 2014).

2.6. Óleo

O óleo é formado por uma combinação de hidrocarbonetos, tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), fenóis e alguns aromáticos policíclicos (HAP). Todavia, água e óleo são praticamente imiscíveis e, dessa maneira, a maioria do óleo presente na água produzida se encontra na forma dispersa (EKINS, VANNER e FIREBRACE, 2007). De modo geral, o óleo pode estar presente na AP na forma livre, dispersa, emulsionada e dissolvida (OLIVEIRA, 1995).

Óleo livre: O óleo livre pode ser facilmente visualizado nas regiões superficiais da água, se apresentando na forma de manchas ou de gotas (DA SILVA, 2010). É uma dispersão grosseira constituída por gotas com diâmetros superiores a 150µm, que são facilmente removidas por meio de processos de separação gravitacional (OLIVEIRA, 1995).

Óleo disperso: Engloba as gotas de óleo de diâmetro entre 50 e 150µm e também podem ser removidas por processos gravitacionais. No entanto, a eficácia do processo de separação do óleo disperso é função da distribuição dos diâmetros das gotas e da presença de agentes estabilizantes (OLIVEIRA, 1995). A quantidade de óleo disperso na AP depende da densidade do óleo, da história de cisalhamento da gota, da quantidade de precipitação do óleo e da tensão interfacial entre a água e o petróleo (STEPHENSON, 1992).

Óleo emulsionado: Esta forma de óleo associado exige a utilização de métodos mais sofisticados para remoção, como os métodos não convencionais, devido ao fato de apresentar gotas de diâmetros menores que 50µm (OLIVEIRA, 1995).



Óleo dissolvido: Gotículas de diâmetros muito pequenos e de difícil remoção.

Requer o uso de processos de separação específicos, tais como a filtração por membranas (OLIVEIRA, 1995).

A tabela 1 apresenta as faixas de concentração dos principais constituintes da água produzida.

Tabela 1. Principais constituintes da água produzida

Parâmetro ou elemento	(mg/L)	Elemento	(mg/L)
COT	0 – 1.500	Alumínio	310 – 410
SST	1,2 – 1.000	Boro	5,0 – 95
BTEX	0,39 – 35	Cádmio	0,005 – 0,2
Cloreto	80 – 200.000	Cromo	0,02 – 1,1
Sulfato	2 – 1.650	Cobre	0,002 – 1,5
Nitrogênio amoniacal	10 – 300	Lítio	3,0 – 50
Sulfito	0 – 10	Manganês	0,004 – 175
Fenol	0,009 – 23	Chumbo	0,002 – 8,8
Cálcio	13 – 25.800	Estrôncio	0,02 – 1.000
Sódio	132 – 97.000	Zinco	0,01 – 65
Potássio	24 – 4.300	Mercúrio	0,001 – 0,002
Magnésio	8,0 – 6.000	Prata	0,001 – 0,15

COT – Carbono Orgânico Total; SST – Sólidos Suspensos Totais; BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno.

Fonte: (AHMADUN et al., 2009)

3. GERENCIAMENTO

A água produzida corresponde a 98% dos efluentes gerados nas atividades do setor de petróleo e gás (KUNERT, 2007). Assim sendo, a atenção na gestão desse resíduo é essencial para que a produção de hidrocarbonetos seja economicamente viável (VEIL et al., 2004).

A gestão da AP é efetuada seguindo uma hierarquia de prevenção da poluição. Primeiramente é indicado o emprego de tecnologias eficientes que minimizem a produção de AP, visando à redução do custo de processamento e possíveis agressões ao meio ambiente. Em segundo plano, a reutilização e a reciclagem são os destinos mais adequados. Por fim, quando nenhuma das possibilidades citadas é oportuna, recomenda-se a injeção ou o descarte (VEIL et al., 2007).

Atualmente, as principais técnicas de gerenciamento utilizadas são a injeção

subterrânea, a reutilização em atividades industriais e o descarte no mar. O método de gerenciamento da AP mais apropriado é definido através da relação entre fatores como localização da base de produção, adequação à regulamentação ambiental vigente, viabilidade técnica, custo e disponibilidade de infraestrutura e equipamentos (VEIL et al., 2004).

É válido salientar que a AP deve passar por processos de tratamento, seja para adequação à legislação ambiental, nos casos de descarte, seja para adequação aos padrões necessários ao processo, nos casos de reutilização e reciclagem (SILVA, 2000). Estima-se que o custo de tratamento da AP para reutilização em atividades industriais ou em poços de injeção é consideravelmente maior que o custo de tratamento da AP para descarte (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013).

No Brasil, o teor máximo de óleos minerais em efluentes não deve exceder 20mg/L (BRASIL, 2011), com exceção



das plataformas marítimas de petróleo e gás natural, onde o descarte de água produzida deverá obedecer a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007). Além disso, uma forma alternativa de descarte da AP é a injeção em reservatórios subterrâneos, desde que sejam obedecidas as classificações das águas subterrâneas (BRASIL, 2008).

4. PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

Tendo em vista a necessidade de alcançar níveis mais significativos de desempenho e eficiência operacional, as técnicas utilizadas pela indústria petrolífera no tratamento da água produzida vêm evoluindo consideravelmente ao longo dos últimos anos (OGP, 2002).

As tecnologias para tratamento de óleo são fundamentadas nos princípios de separação física, adsorção, oxidação química, decomposição biológica e filtração por membranas. Por ventura, a utilização de várias tecnologias em conjunto pode vir a otimizar o processo, tendo em vista limitações inerentes de cada técnica (WAELKENS, 2010). Uma combinação normalmente é eficaz na remoção do óleo disperso e na redução de componentes aromáticos, porém o desempenho de cada sistema depende das variáveis de processo como o tipo de reservatório, a temperatura e a taxa de fluxo (OGP, 2002).

Alguns dos métodos convencionais mais utilizados no tratamento da água produzida estão descritos a seguir:

Separadores gravitacionais: Este método é indicado para separação da fração de óleo que se encontra na forma livre, apresentando gotas de diâmetros maiores que 150µm. Consiste no escoamento horizontal da AP por grandes tanques de decantação, possibilitando que o óleo livre e os sólidos decantáveis sejam separados

por ação da gravidade e a fase aquosa seja removida (KUNERT, 2007).

Flotação: Tem como princípio a geração de bolhas gasosas no interior da água produzida. Estas bolhas colidem e aderem nas gotículas de óleo dispersas na AP, reduzindo a densidade desses agregados e promovendo a ascensão do óleo que, por sua vez, forma uma camada de espuma de fácil remoção (KUNERT, 2007).

Hidrociclones: Este método utiliza equipamentos que permitem a formação de um escoamento em espiral, gerando um campo centrífugo no seu interior que, em função da diferença de densidade entre as fases, promove a separação do óleo disperso (ALVES, 2012).

Além dos métodos convencionais utilizados no tratamento da água produzida, processos químicos e biológicos vêm sendo desenvolvidos em paralelo à técnica de membranas. Todavia, estes apresentam alto custo de tratamento, utilizam produtos químicos tóxicos e necessitam de um espaço considerável para a instalação. Por isso, os processos de separação por membranas prometem ser uma tecnologia promissora para o século XXI (AHMADUN et al., 2009). Abaixo segue uma breve descrição desses métodos não-convencionais.

Tratamentos químicos: Normalmente utilizados em conjunto com métodos convencionais, os processos químicos possuem uma larga escala de aplicação no tratamento da água produzida, atuando, sobretudo, na desestabilização do óleo finamente dissolvido. Os princípios mais comuns são a precipitação e a oxidação química, processos eletroquímicos, tratamentos fotocatalíticos, processos envolvendo a reação de Fenton ou líquidos iônicos, tratamentos com ozônio e também os



agentes desmulsificantes (AHMADUN et al., 2009).

Tratamentos biológicos: Os processos biológicos aplicados no tratamento de água produzida utilizam tanto microrganismos aeróbicos, como microrganismos anaeróbicos. São úteis na remoção de compostos orgânicos e amônia, visto que metabolizam estes contaminantes. Todavia, são ineficazes no tratamento de sólidos dissolvidos (DURASAMY, BENI e HENNI, 2013).

Tratamentos por membranas: Os processos de separação por membranas (PSM) estão presentes nos mais variados setores, como na indústria química, na área médica, na biotecnologia, na indústria alimentícia, na indústria farmacêutica e em tratamentos de águas residuais (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006). No que concerne a indústria petrolífera, os PSM vêm ganhando um espaço considerável devido ao seu excelente desempenho na remoção de partículas de óleo estáveis da água produzida, de diâmetro na ordem de micrômetros e submicrômetros (CHAKRABARTY, GHOSHAL e PURKAIT, 2008). Os principais PSM são a microfiltração, a ultrafiltração, a nanofiltração e a osmose inversa (JUDD, 2010). De forma geral, a microfiltração separa partículas suspensas, a ultrafiltração separa macromoléculas, a nanofiltração separa íons multivalentes e a osmose inversa separa componentes iônicos dissolvidos (IGUNNU e CHEN, 2014). Para promover a separação, o fluido deve ser conduzido através da

membrana por meio de uma força motriz, normalmente induzida por um gradiente de concentração, de potencial elétrico, de pressão de vapor ou de pressão hidráulica. No caso da água produzida, o gradiente de pressão hidráulica é a força motriz mais utilizada (HABERT, BORGES e NOBREGA, 2006).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante da problemática que cerca o gerenciamento da água produzida e considerando seu respectivo custo operacional, é essencial que os processos de tratamento sejam capazes de atender aos limites de contaminantes exigidos para cada destino. Todavia, a separação gravitacional, a flotação e os hidrociclones, não apresentam a eficiência necessária para remoção de óleo emulsionado com diâmetro da ordem de micrômetros, além de necessitar de grandes espaços de instalação, elevado tempo de residência e utilização de produtos químicos. Tendo em vista essas adversidades, é essencial o desenvolvimento de novos estudos relacionados ao tratamento de água produzida através de processos não convencionais, como os processos químicos, biológicos e a técnica de membranas. Sendo assim, este artigo buscou introduzir aspectos referentes às águas residuais advindas da indústria petrolífera, de modo a enfatizar a importância de um gerenciamento adequado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADUN, F.; PENDASHTEH, A.; ABDULLAH, L. C.; BIAK, D. R. A.; MADAENI, S. S.; ABIDIN, Z. Z. *Review of technologies for oil and gas produced*

water treatment. Journal of Hazardous Materials, v. 170, p. 530-551, 2009.

ALVES, J. V. B. *Hidrociclone para a Separação do Óleo Residual de Água em Refinarias.* 2012, 108p. Dissertação



de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. Rio de Janeiro – RJ.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2007) Resolução nº 393 de 8 de Agosto 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.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 de Agosto de 2007.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2008) Resolução nº 396 de 3 de Abril de 2008. **Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 7 de Abril de 2008.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. (2011) Resolução nº 430 de 13 de Maio de 2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 de Maio de 2011.

CAVACO, P. C. C.; DE BARROS, A. B. **Gestão de efluentes e recursos hídricos em campos de produção de petróleo terrestres.** II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, 2005.

CHAKRABARTY, B.; GHOSHAL, A. K.; PURKAIT, M. K. **Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane.** Journal of Membrane Science, v. 325, n. 1, p. 427-437, 2008.

DA MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. da P. N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por**

processos de separação por membranas: revisão. Eng Sanit Ambient, v. 18, n. 1, p. 15-26., 2013.

DA SILVA, J. C. **Desenvolvimento de processo integrado utilizando processos de separação por membrana e adsorção em carvão ativado para o tratamento de água associada à produção de petróleo.** 2010, 155p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE. Rio de Janeiro – RJ.

DURASAMY, R. T.; BENI, A. H.; HENNI, A. **State of the art treatment of produced water.** INTECH Open Access Publisher, 2013.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. **Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications.** Journal of Cleaner Production, v. 15, n. 13, p. 1302-1315, 2007.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (BRASIL). **Balanco Energético Nacional 2014: Ano base 2013.** Rio de Janeiro: EPE, 2014.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais.** 2014, 128p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE. Rio de Janeiro – RJ.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas.** Editora E-papers, 2006.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. **Produced water treatment technologies.**



International Journal of Low-Carbon Technologies, v. 9, n. 3, p. 157-177, 2014.

JUDD, S. **The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment.** Elsevier, 2010.

KUNERT, R. **Processamento primário de petróleo.** Recursos Humanos. Universidade Petrobras. Escola de Ciências e Tecnologia E&P, 2007.

OGP - International Association of Oil and Gas Producers. **Aromatics in Produced water: occurrence, fate and effects, and treatment.** Report n. 1.20/324, p.1-25, January 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. **Estudos de variáveis operacionais e interfaciais na flotação de óleo por gás dissolvido.** 1995. 120p. Dissertação (Mestrado em Engenharia), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.

SILVA, C. R. R. **Água produzida na extração de petróleo.** 2000, 27p. Monografia. Escola Politécnica. Departamento de hidráulica e saneamento. Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria. Salvador-BA.

STEPHENSON, M. T. **A survey of produced water studies.** In: Produced water. Plenum press, p. 1-11, v. 46, New York, 1992.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual.** Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2011.

TOLMASQUIM, M. T.; GUERREIRO, A.; GORINI, R. **Matriz energética brasileira: uma prospectiva.** Novos estudos - CEBRAP, p. 47-69., n. 79, 2007.

VEIL, J. A. et al. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane.** Argonne National Laboratory, Technical Report , 2004.

VEIL, J. A. et al. **Research to improve water-use efficiency and conservation: Technologies and Practice.** House of Representatives, Subcommittee on Energy and Environment, Committee on Science and Technology. Washington-DC, 2007.

WAELEKENS, B. E. **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organofílica e carvão ativado granular.** 2010, 117p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica. São Paulo-SP.

WANG, W.; LI, X.; CHEN, Y.; ZHANG, S.; JIANG, Y. **The technology of microbial treating drained water of oil field.** SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, p. 8-9, 2001.