



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

REDUÇÃO DE CONTAMINANTES PRESENTES NA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Daniela Sayão Vieira; Magali Christe Cammarota; Eliana Flávia Sérvulo Camporese

Universidade Federal do Rio de Janeiro/Escola de Química/Departamento de Engenharia Bioquímica - Ilha do
Fundão/Rio de Janeiro/RJ/Brasil – CEP 21.949-900
e-mail:dsayao@eq.ufrj.br

Resumo - Grandes volumes de água de produção são co-produzidos durante os processos de exploração e produção de petróleo e gás. À medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água de produção pode exceder até dez vezes o volume de óleo produzido. Este efluente contém uma mistura complexa de materiais orgânicos e inorgânicos e seu descarte representa, portanto, um grave problema ambiental. A eficiência de um tratamento biológico anaeróbio da água de produção de Carmópolis (Sergipe, Brasil) foi investigada em um biorreator de bancada. Após 15 dias de operação, foram atingidas reduções de COT, óleos & graxas e fenóis totais de 20%, 55% e 57%, respectivamente. Estes resultados demonstram que o consórcio microbiano isolado da própria água de produção, com predominância de bactérias redutoras de sulfato (BRS), foi capaz de usar como substrato parte dos hidrocarbonetos – incluindo fenóis totais – e que é possível tratar anaerobiamente a água de produção.

Palavras chaves: água de produção; tratamento anaeróbio; BRS.

Abstract - Large volumes of produced waters are co-produced during oil and gas exploration and production process. As the oil field ages, the produced water volume can exceed ten times the quantity of oil produced. Produced water normally contains many organics and inorganics materials, and its inadequate discharges represent a serious environmental problem. The efficiency of an anaerobic biological treatment of produced water from Carmopolis (Sergipe State, Brazil) had been investigated in a bench bioreactor. The bioreactor was operated for 15 days and TOC, oil & greases and total phenols removals reached 20%, 55% and 57%, respectively. These results show that the microbiana consortium, isolated from the produced water and enriched with sulphate reducing bacteria (SRB), was capable of using part of the hydrocarbons – including total phenols – as substrate and that it's possible to treat anaerobically a produced water.

Key words: produced water; anaerobic treatment; SRB.

1. Introdução

A produção de Petróleo & Gás é acompanhada de significativa produção de água, normalmente conhecida como água de produção, sendo esta o rejeito de maior volume em todo o processo de exploração e produção de petróleo. Sabe-se que, durante a vida econômica de um poço de petróleo, o volume de água de produção pode chegar a exceder dez vezes o volume de produção de óleo (HENDERSON *et al.*, 1999).

Um campo de petróleo novo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente para uma faixa de 75 a 90% (ALI *et al.*, 1998; THOMAS, 2001). Esta produção excessiva de água se tornou uma das maiores preocupações na indústria de óleo e gás.

As águas de produção são efluentes complexos, de salinidades elevadas, cuja composição pode variar amplamente, dependendo do tipo de campo e da sua idade, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento usado para sua extração. Os compostos que, normalmente, compõem esta água são: óleo disperso e dissolvido; sais minerais dissolvidos; sólidos oriundos da corrosão; graxas e asfaltenos; produtos químicos adicionados para prevenir e/ou tratar problemas operacionais, tais como biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes e inibidores de corrosão; e gases dissolvidos, incluindo CO₂ e H₂S (STEPHENSON, 1991).

Em áreas *onshore*, que correspondem a aproximadamente 23% da produção nacional de petróleo, a água de produção é tratada em um separador água-óleo (SAO) e reinjetada nos poços, retornando ao mesmo reservatório de onde foi retirada para promover a recuperação secundária do óleo ou é descartada no meio ambiente (SANTOS & WIESNER, 1997). Já nas áreas *offshore*, a água de produção é normalmente descartada no mar após passar pelo separador água-óleo.

HANSEN & DAVIES (1994) estudaram algumas tecnologias para o tratamento de água de produção originada em reservatórios de óleo e gás: troca iônica para a remoção de metais pesados, adsorção em zeólitas sintéticas, filtração em membrana, arraste por gás ou vapor, adsorção com carvão ativado (com a posterior regeneração deste carvão por oxidação com ar úmido) e tratamento biológico para remover a matéria orgânica dissolvida. No entanto, eles observaram que a maioria dos tratamentos estudados não foi suficientemente eficiente para remover todos os grupos de componentes “indesejáveis” presentes na água de produção. O desenvolvimento de novas tecnologias ou ainda o aperfeiçoamento das tecnologias existentes é de extrema importância para que a indústria do petróleo continue a se expandir, sem impactar o meio ambiente.

A maioria dos tratamentos biológicos investigados é conduzida em aerobiose e utilizam água de produção diluída (por exemplo, 45% de água de produção e 55% de esgoto doméstico - FREIRE, 1999) ou uma combinação de técnicas físicas e/ou químicas com posterior tratamento biológico (AMARAL, 2001; CAMPOS *et al.*, 2002).

Não há dúvida de que a degradação de petróleo, seus derivados e rejeitos é muito mais rápida e abrange um número maior de compostos sob condições de aerobiose. Porém, já se sabe que compostos recalcitrantes como benzeno, tolueno, xileno e etilbenzeno são degradados na ausência de oxigênio (HOLLINGER & ZEHNDER, 1996; HEIDER *et al.*, 1999; WIDDEL & RABUS, 2001). Este fato, associado às vantagens apresentadas pelos tratamentos biológicos anaeróbios, tais como: baixa produção de lodo, baixo consumo de energia e menor custo para sua implementação, têm despertado o interesse sobre os microrganismos que conseguem degradar hidrocarbonetos (óleo) sob condições anóxicas.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de um tratamento biológico anaeróbio da água de produção de Carmópolis (Sergipe, Brasil) visando a redução de contaminantes, em especial fenóis totais e óleos & graxas, normalmente presentes neste tipo de efluente.

3. Materiais e Métodos

3.1. Água de Produção

A água de produção de um campo terrestre (*onshore*) proveniente de Carmópolis (Sergipe, Brasil) foi coletada, caracterizada físico-química e biologicamente e armazenada a 4°C durante todos os experimentos.

3.2. Tratamento Biológico Anaeróbio

Os ensaios foram realizados em um biorreator anaeróbio de vidro de volume útil de 1,5L (Foto1) contendo 1,2 L de água de produção com 10% de inóculo. Antes da inoculação e durante todo o processo foram realizadas purgas frequentes com gás nitrogênio para estabelecer uma condição de anaerobiose e remover o H₂S formado. O biorreator foi operado por 15 dias, mantendo-se temperatura (35 ± 1°C) e agitação (50 rpm) constantes e com monitoramento de pH, DQO (demanda química de oxigênio), COT (carbono orgânico total), fenóis totais e óleos & graxas.



Foto 1: Biorreator anaeróbio de bancada utilizado nos experimentos.

O consórcio microbiano empregado como inóculo foi obtido a partir de cultivos sucessivos da própria água de produção em meio Postgate E (POSTGATE, 1984), de modo a favorecer o crescimento do grupo bacteriano de interesse, as bactérias redutoras de sulfato. No preparo deste, os microrganismos foram cultivados em meio constituído de água de produção suplementada com: NH_4Cl , 1,0 g/L; KH_2PO_4 , 0,5 g/L; Na_2SO_4 , 1,26 g/L e extrato de lêvedo, 0,2 g/L.

Para o tratamento, a água de produção também foi suplementada com os mesmos níveis dos nutrientes acima descritos e o pH ajustado a $7,6 \pm 0,1$.

3.3. Métodos Analíticos

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) e anaeróbias totais foram quantificadas através da técnica do número mais provável, utilizando o meio Postgate E (POSTGATE, 1984) e meio fluido ao tioglicolato (Difco nº 0256, Difco Laboratories, Detroit, MI, USA) respectivamente, após incubação a 30°C por 28 dias.

Fenóis totais e óleos & graxas e demais parâmetros empregados na caracterização foram determinados de acordo com o Standards Methods (APHA, 1992). A DQO foi determinada seguindo a modificação do método do Standards Methods proposta por FREIRE & SANT'ANNA (1998), que minimiza a interferência do íon cloreto na análise. O COT foi determinado utilizando-se um analisador Shimadzu TOC 5000.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização da Água de Produção

Na Tabela 1 são apresentados os dados relativos à caracterização da água de produção de Carmópolis. Comparando-se os valores obtidos para a água de produção de Carmópolis com dados obtidos para diversas águas de produção *onshore* e *offshore* coletadas em diferentes regiões do Brasil, percebe-se que a mesma apresenta características semelhantes às outras águas analisadas. Pode-se verificar que esta apresenta pH próximo à neutralidade, salinidade moderada (representada pelo nível de íons cloreto), compostos orgânicos diversos - além dos óleos & graxas e fenóis totais - representados pela DQO filtrada e COT, baixo teor de materiais suspensos e ainda baixos teores de metais à exceção de ferro e bário.

De acordo com o estabelecido pelo CONAMA (1986), a água de produção empregada apresenta teor de óleos & graxas (79 mg/L) superior ao indicado para descarte (20 g/L), embora tenha sido previamente tratada em separador água e óleo, mostrando assim, a necessidade de tratamento posterior.

O teor de fenóis totais, apesar de estar abaixo do valor limite para descarte na amostra analisada, pode representar um risco potencial quando despejado nos corpos d'água, visto o elevado volume de água de produção

gerado e o efeito tóxico que alguns compostos fenólicos apresentam, em especial hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

Tabela 1: Caracterização físico-química da água de produção de Carmópolis (Sergipe).

Parâmetro	Valor	Padrão CONAMA	Faixa da Literatura ^a
pH	6,7	5,0 - 9,0	6,8 – 7,4
Cloretos (mg/L)	9.323	ND	5.000 – 75.000
DQO (mg O ₂ /L)	790	ND	-
DQO filtrada (mg O ₂ /L) ^b	490	ND	490 – 4.600
DBO ₅ (mg O ₂ /L)	267	ND	260 – 2.160
COT (mg/L) ^b	181	ND	180 – 1.470
Óleos & graxas (mg/L)	79	20	21 – 218
Fenóis totais (mg/L)	0,25	0,5	0,2 – 4,3
Amônia (mg N/L)	18	5,0	18 – 260
Fósforo total (mg/L)	0,34	ND	0,34 – 7,0
Sólidos totais (mg/l)	18.444	ND	-
Sólidos suspensos totais (mg/L)	332	ND	-
Sólidos dissolvidos totais (mg/L)	18.112	ND	18.000 – 81.000
Alumínio (mg/L)	0,48	ND	0,2 – 1,8
Bário (mg/L)	82	5,0	< 0,1 – 85
Cobre (mg/L)	0,28	0,2	0,2 – 0,5
Cromo total (mg/L)	0,45	0,5	0,2 – 0,45
Ferro (mg/L)	173	ND	-
Sulfato (mg/L)	nd	ND	-
Sulfeto (mg/L)	12	ND	-
Zinco (mg/L)	3,45	5,0	1,2 – 3,5

^a FREIRE, 1999; AMARAL, 2001; CAMPOS *et al.*, 2002; ^b Determinação após filtração das amostras em membrana Millipore – 0,45 µm; nd - não detectado; ND – não definido.

Os resultados correspondentes à caracterização microbiológica estão apresentados na Tabela 2. Pode-se observar a presença de número considerável de bactérias anaeróbias, em especial de BRS, na água de produção, indicativo da possibilidade destes microrganismos crescerem às custas de seus constituintes. Segundo NEMATÍ et al. (2001), as BRS apresentam potencial capacidade de assimilar componentes do óleo.

Assim, foram favorecidas as condições nutricionais da água de produção através da sua suplementação, para propiciar a atividade metabólica das BRS nos ensaios de tratamento anaeróbio realizados neste trabalho.

Tabela 2: Caracterização microbiológica da água de produção de Carmópolis (Sergipe).

Bactérias	(NMP/mL)
Anaeróbias totais	2,5x10 ⁴
Redutoras de sulfato	9,5x10 ⁵

4.2. Tratamento Biológico Anaeróbio

O tratamento da água de produção em condição de anaerobiose resultou em decréscimos expressivos nos teores de óleos & graxas e fenóis totais, mostrando a ação efetiva dos microrganismos anaeróbios empregados (Tabela 3).

O teor de fenóis totais, que já se encontrava abaixo do limite máximo de descarte estabelecido pelo CONAMA nº 20, foi reduzido de 0,21 mg/L para 0,09 mg/L após 15 dias de tratamento. Já em termos de óleos & graxas, obteve-se uma redução de 79 mg/L para 36 mg/L, valor ainda superior ao definido pela legislação. Estes resultados correspondem a percentuais de degradação de aproximadamente 57% para fenóis totais e de 54 % para óleos & graxas contidos na água de produção. Nestes percentuais foi considerada a fração de óleo aderida à parede interna do biorreator e às pás do agitador ao final do experimento (6%), ou seja, a fração que não foi metabolizada e cuja remoção e quantificação foi feita através de lavagens com hexano.

Tabela 3: Resultados de óleos & graxas e fenóis totais

Parâmetro	Inicial (mg/L)	Final (mg/L)	Degradação (%)
Óleos & graxas (mg/L)	79	36	54,4
Fenóis totais (mg/L)	0,21	0,09	57,1

Os resultados correspondentes às determinações de COT e DQO, apresentados na Figura 1, mostram comportamentos semelhantes, indicativo de existência de correlação entre as duas análises.

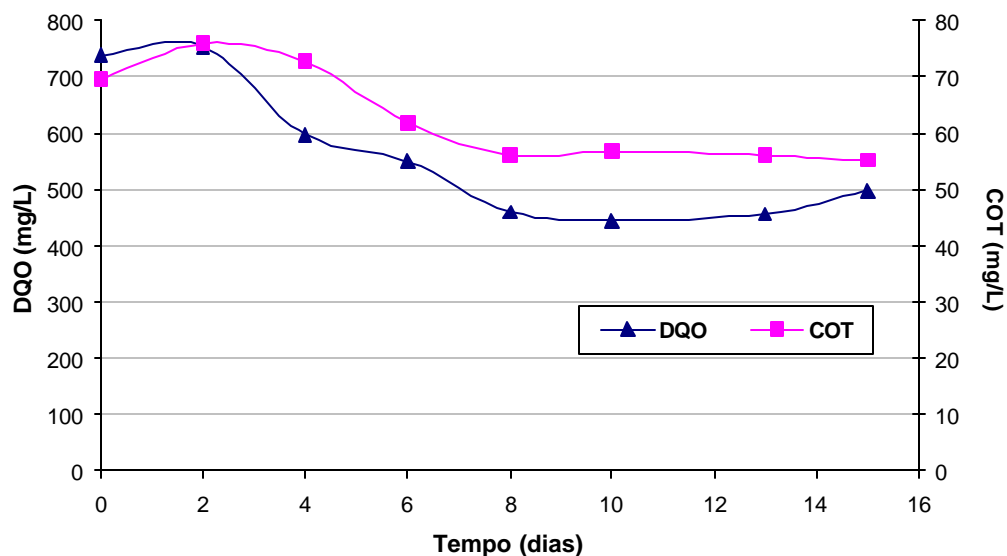


Figura 1: Decaimento da DQO e COT ao longo do experimento.

Em termos de COT e DQO, ocorreu uma degradação de aproximadamente 20% e 32%, respectivamente. Entretanto, não se verificou a redução do teor de matéria orgânica da água de produção, visto ser a DQO da mesma, após o tratamento (500 mgO₂/L), semelhante ao valor determinado antes da suplementação com sais (490 mg O₂/L). Como explicação, sugere-se a interferência de sulfetos e outros compostos reduzidos nesta análise. O método empregado na determinação da DQO se baseia na oxidação do material presente na amostra com a concomitante redução do íon Cr⁺⁶ a Cr⁺³. O sulfeto presente na amostra, no pH em que o experimento ocorreu (7,4–8,5), estava em sua maior parte dissolvido no líquido sendo, provavelmente, oxidado a sulfato pelo oxidante dicromato de potássio. Além disso, outros componentes da água de produção (biocidas, anti-incrustantes, anti-espumantes, inibidores de corrosão, entre outros), devido a sua maior recalcitrância, podem não ter sido degradados nas condições do experimento. Os nutrientes adicionados, principalmente o extrato de lêvedo, atuaram como cometabólitos, sustentando a atividade microbiana, impedindo uma maior degradação destes componentes e resultando em menores remoções de COT e DQO. Estes resultados apontam para a necessidade de um maior tempo de adaptação do consórcio microbiano aos componentes da água de produção, a redução da suplementação da mesma e um melhor controle das condições de cultivo. Todos estes pontos estão sendo avaliados na continuação deste estudo.

Não houve necessidade de ajuste do pH durante o período monitorado, visto que o mesmo permaneceu dentro da faixa considerada ideal para o crescimento dos grupos microbianos empregados.

Conclui-se que o emprego de microrganismos anaeróbios é possível no tratamento de água de produção, desde que sejam realizados estudos mais detalhados a fim de garantir uma maior eficiência do processo para alcançar os padrões de lançamento estabelecidos. Cabe ainda ressaltar que os tratamentos anaeróbios são normalmente aplicados antes dos tratamentos aeróbios, já que eles conseguem degradar os compostos mais recalcitrantes, favorecendo a degradação dos compostos resultantes pelos microrganismos aeróbios. Desse modo, provavelmente, um posterior tratamento biológico aeróbio conseguiria que os contaminantes da água de produção fossem enquadrados nos limites estabelecidos pela legislação ambiental vigente.

5. Agradecimentos

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, FUSB e FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Cenpes/Petrobras pelo fornecimento da água de produção.

6. Referências

- ALI, S.A.; DARLINGTON, L.W.; OCCAPINTI, J. “New Filtration Process cuts Contaminations from Offshore Produced Water”. *Oil and Gas Journal*, nov.2, p.73-78, 1998;
- AMARAL, C.L. “Tratamento Biológico de Água de Produção de Petróleo Microfiltrada”. Tese de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001;
- APHA, American Public Health Association. In: *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*. APHA, Washington, 9.78-9.83 (1992);
- CAMPOS, J.C.; BORGES, R.M.H.; OLIVEIRA FILHO, A.M.; NÓBREGA, R.; SANT’ANNA JR., G.L. “Oilfield Wastewater Treatment by Combined Microfiltration and Biological Process”. *Water Research*, v. 36, p.95-104, 2002;
- CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 20, 1986;
- Freire, D.D.C; Sant’Anna, G.L. “A Proposed Method Modification for the Determination of COD in Saline Water”. *Environ. Technol.*, v.19, p.1243-1247 (1998);
- FREIRE,D.D.C. “Tratamento Aeróbio de Efluentes de Alta Salinidade”. Tese de Doutorado – PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1999;
- HANSEN, B.R.; DAVIES, S.R.H. “Review of Potencial Technologies for the Removal of Dissolved Components from Produced Water”. *Institution of Chemical Engineers*, v.72, p.176-188, 1994;
- HEIDER, J.; SPORMANN, A.M.; BELLER,H.R.; WIDDEL,F. “Anaerobic Bacterial Metabolism of Hydrocarbons”. *FEMS Microbiology Reviews*, v.22, p.459-473, 1999;
- HENDERSON, S.B.; GRIGSON, S.J.W.; JONHSON, P. RODDIE, B.D. “Potencial Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms”. *Marine Pollution Bulletin*, v.38, n.12, p.1141-1151, 1999;
- HOLLIGER, C.; ZEHNDER, A. JB. “Anaerobic Biodegradation of Hydrocarbons”. *Current Opinion in Biotechnology*, v.7, p. 326-330, 1996;
- NEMATI, M.; MAZUTINEC, T.J.; JENNEMAN, G.E.; VOORDOUW, G. “Control of Boigenic H2S Production with Nitrate and Molybdate”. *Journal of Ind. Microbiology & Biotechnology*, v.26, p. 350-355 ,2001;
- Postgate, J. R., “The Sulphate-Reducing Bacteria”, Cambridge, University Press, 2nd ed., 1984;
- SANTOS, S.M.; WIESNER,M. “Ultrafiltration of Water Generated in Oil and Gas Production”. *Wat. Environ. Res.*, v. 69, n.6, p.1120-1127, 1997;
- STEPHENSON, M.T. “Components of Produced Water: A Compilation of Results from Several Industry Studies”. *SPE*, n.23313, p.25-38, 1991;
- THOMAS, J.E. “Processamento Primário de Fluidos. In: *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*”. Ed. Interciência, RJ, cap. 9, p. 255-267, 2001;
- WIDDEL, F.; RABUS,R. “Anaerobic Biodegradation of Saturated and Aromatic Hydrocarbons”. *Current Opinion in Biotechnology*, v.12, p. 259-276, 2001.