



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

METODOLOGIA DE PREPARO E AVALIAÇÃO DE ÁGUAS CONTENDO HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS PRESENTES NA COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO PARA O TRATAMENTO EM COLUNAS DE ADSORÇÃO CONTENDO RESINAS POLIMÉRICAS

Yure G. C. Queiros¹, Celina C. R. Barbosa², Cláudio Furtado³, Luis C. F. Barbosa³,
Elizabeth F. Lucas¹

¹ Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ), Cidade Universitária, Centro de Tecnologia,
Bloco J, C. P. 68.525, 21.945-070, Rio de Janeiro, RJ, Brasil – yuregomes@hotmail.com,
elucas@ima.ufrj.br

²Instituto de Energia Nuclear (IEN) – celina@ima.ufrj.br

³CENPES/PETROBRAS – icesar@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – Este trabalho trata da análise de componentes aromáticos presentes em pequenas concentrações nas águas oleosas produzidas pelos poços de petróleo. A metodologia de preparo deste tipo de água, foi realizada simulando as condições do reservatório, assim como o seu tempo estocagem. A fluorimetria foi a técnica escolhida para a análise dos compostos, mostrando-se uma metodologia rápida e eficiente de análise. A passagem de soluções contendo tolueno em colunas de adsorção, recheadas com materiais poliméricos, apresenta resultados iniciais bastante satisfatórios no que diz respeito à retenção deste hidrocarboneto aromático, onde os níveis de detecção do composto após o tratamento chegaram a valores quase zero de concentração.

Palavras-Chave: adsorção; Hidrocarbonetos aromáticos; btex; fluorimetria

Abstract – This work deals with the analysis of aromatic components present in small amounts in oily waters produced by oil wells. The methodology for preparing this kind of water with simulation of reservoir conditions, as well as its storage, has been studied. Fluorimetry was the technique of choice for the component's analysis, with good results in terms of analytical speed and efficiency. The passage of toluene-containing solutions through adsorption columns based on polymeric packing shows satisfactory preliminary results as regards the retention of this aromatic hydrocarbon, where the compound detection level after the treatment attained values near to zero concentration.

Keywords: adsorption; aromatic hydrocarbonets; betex; fluorimetry

1. Introdução

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo e água, juntamente com impurezas. Uma quantidade significativa de água é tipicamente co-produzida, representando a maior corrente de resíduos na produção de petróleo. A quantidade de água produzida associada com óleo varia muito durante a produção de petróleo. Um campo de petróleo novo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Mas, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, os volumes de água podem aumentar significativamente para uma faixa de 75 a 90% como mostram as referências (Darlington e. Occapinti 1998; Thomas 2001). Um exemplo típico deste problema pode ser observado na Bacia de Campos, maior região produtora do país, responsável por cerca de 70% desta produção, onde apesar de ser considerada uma região de exploração recente tem cerca de 26 % de sua produção como água, de acordo com Coelho et. al. (1998). Nestas águas produzidas encontram-se umas séries de componentes orgânicos que deve ser retirado do meio a fim de que esta água possa ser devolvida ao mar sem causar qualquer problema de toxidez ao meio ambiente. Não existe ainda uma legislação aplicada universalmente no que diz respeito as quantidades mínimas de óleos e graxas que devem ser devolvidas ao mar após o tratamento das águas produzidas. Contudo, cada região estabelece seus limites máximos de descarte, como por exemplo nas regiões offshore dos Estados Unidos e no Mar do Norte onde os níveis de óleo permitidos estão na faixa de 40 mg/L como foi apresentado por Mubarak et al. (1997). No Brasil os níveis estabelecidos pela FEEMA são ainda mais rigorosos, onde para o lançamento de óleos minerais em corpos de água são de até 20 mg/L, o que requer um grande esforço no seu tratamento, já que em circunstâncias normais o teor de óleo em águas produzidas pode oscilar entre 100 e 2000 mg/L estabelecidos pelo CONAMA (1986).

Dentre os compostos presentes no óleo, os orgânicos aromáticos merecem um cuidado especial, estando incluídos o BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno), que são extremamente tóxicos e potencialmente cancerígenos, podendo assim causar um grande dano a flora e fauna marítima se absorvido em grandes quantidades e como conseqüência podendo atingir ao homem. Esta classe tem um teor médio presente no óleo de cerca de 40 mg/L, contudo suas concentrações podem chegar a ordem de 1000 mg/L, dependendo do poço produtor como afirma Stephenson (1991). Este fato agrava-se devido à alta solubilidade destes compostos em água (100 mg/L para o etil-benzeno a 700 mg/L para o benzeno), ratificando assim, o elevado potencial de danos ao meio ambiente. “Air stripping”, adsorção em carvão e tratamento biológico têm sido os principais tratamentos para a remoção do BTEX nos dias de hoje que podem ser vistas nas referências (Fang e Ling 1988; Castro e Bastos 1998).

Tratamento de águas oleosas em colunas contendo recheios poliméricos vem alcançando resultados bastante satisfatórios, por este motivo, decidiu-se redirecionar novos estudos com estes materiais para compostos específicos como o BTEX. O preparo e a análise de pequenas porções de compostos (como por exemplo, tolueno do BTEX), de forma precisa em águas oleosas, constitui um grande desafio, principalmente no Brasil, onde o teor total de óleos e graxas não deve exceder 20 mg/L.

A análise por cromatografia gasosa (CG) vem sendo utilizada de forma eficaz na resolução deste problema onde os compostos individualizados do BTEX podem ser separados, identificados e quantificados por menor que estas concentrações a sejam. Contudo, por ser utilizada em análises de amostras de concentrações extremamente baixas, esta técnica é muito precisa, mas também criteriosa e, até certo ponto, demorada e cara, podendo assim não atender à demanda de análises em um espaço de tempo hábil com a menor relação custo/benefício possível. Uma outra técnica também muito utilizada na análise de águas oleosas e que também pode ser adaptada à análise de água com BTEX é a absorção na região do infravermelho onde deve-se previamente realizar extrações do material por meio de solventes próprios como contam Hauser e Popp (2001).

Este trabalho tem por objetivo estabelecer condições de preparo e análise de um dos compostos do BTEX, o tolueno, verificando seu tempo de vida útil em estocagem, otimização da técnica de análise por fluorescência, e análise de águas após passagem em coluna contendo resina polimérica.

2. Procedimento Experimental

2.1. Preparo das soluções

A fim de se preparar soluções de águas salinas contendo teores muito baixos de hidrocarbonetos aromáticos a seguinte metodologia foi realizada:

Em recipiente apropriado foram vertidos 500mL de água salina. Com o auxílio de uma micropipeta com capacidade para 50 µL foram adicionados, na parede do recipiente próximo à superfície, quantidades suficientes de tolueno para o preparo das soluções de concentrações desejadas. Ao recipiente foram adicionados mais 500 mL de água salina e em seguida os sistemas foram acondicionados em aparelho de ultra-som por 30 minutos. Após este período, foi adicionados ao sistema uma barra de agitação magnética e o mesmo foi colocado sob agitação por mais 40 minutos.

Um método alternativo no preparo das soluções foi também utilizado para fins de comparação de sua eficiência, no qual 100 mg de tolueno foram vertidos em balão volumétrico de capacidade de 1 L, gerando uma solução mãe de 100 mg/L. A partir daí, diluições sucessivas foram realizadas para o preparo das soluções em balões volumétricos de concentrações de 1, 5, 10, 30 mg/L respectivamente. A seguir, alíquotas de 10 mL destas soluções foram levadas à extração tendo como solvente o hexano, estando prontas para posterior análise.

2.2. Acondicionamento para estocagem

Seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente para o preparo de soluções, frações destas soluções foram vertidas em recipientes, onde as mesmas foram divididas em três grupos: análise imediata, acondicionamento em refrigerador e acondicionamento em refrigerador com duas gotas de HCl.

Este mesmo procedimento foi efetuado tendo como solvente além da água salina, água destilada. O período de estocagem foi de três semanas.

2.3. Purificação da água

Soluções salinas contendo cerca de 10 mg/L de tolueno foram introduzidas em um recipiente provido de um diafragma de borracha denominado garrafa de deslocamento. À entrada deste recipiente foi adaptada uma bomba capaz de expurgar esta solução a uma vazão constante de 5 mL/min e a uma pressão aproximada de 5 MPa. Estas soluções contaminadas foram, deste modo, encaminhadas a uma coluna contendo em seu recheio uma resina polimérica adsorvedora, onde o eluído foi recolhido a cada 300 mL, sendo o volume final recolhido de 5 litros.

2.4. Análise das amostras

A análise das amostras foi realizada mediante a construção prévia de uma curva de calibração, onde soluções de tolueno em água nas concentrações de 1, 5 e 10 mg/L foram preparadas, seguindo metodologia já descrita anteriormente. Logo a seguir, estes valores foram dosados diretamente em espectrofluorímetro modelo RF -5301 PC da Shimadzu, onde pode-se obter uma curva com resposta linear entre as concentrações e os valores de intensidade aferidos.

3. Resultados e Discussão

3.1. Preparo das amostras e análise por espectrofluorimetria

A necessidade de se estabelecer uma metodologia de preparo de amostras com concentrações extremamente baixas, e de forma rápida e eficaz, teve como fator motivacional o estudo destes hidrocarbonetos que mesmo presentes nestas condições nas águas produzidas podem gerar grandes problemas ao meio ambiente. A metodologia tradicional de preparo das soluções com equipamentos de alta rotação (agitadores mecânicos, por ex: Turrax) e uma subsequente diluição com aparelhagens volumétricas comuns (pipetas e balões volumétricos) constituem erros muito grosseiros no preparo de amostras de tão baixa concentração. No primeiro caso, a agitação extremamente vigorosa geraria perdas de conteúdo do hidrocarboneto na solução e, no segundo caso, o erro por menor que este o fosse, aliado com os erros associados à vidraria (que neste caso seriam significativos) gerariam valores de medidas completamente fora do real.

A fim de garantir a total solubilização do hidrocarboneto aromático foi tomado primeiramente o cuidado de se fazer a adição do mesmo apenas com metade do volume necessário para se preparar a solução. Este procedimento teve como intuito iniciar, já nesta etapa, a mistura do solvente com o tolueno, visto que o mesmo não possui boa solvatação com a água. Ainda no cuidado com a perfeita solubilização do tolueno, foram utilizados dois métodos de mistura: o ultra-som e a agitação magnética. O ultra-som utiliza a energia vibracional no processo de separação de um conjunto de moléculas facilitando a solvatação pelo meio. Após este procedimento em série não foi observado nenhum sinal de tolueno na superfície da solução.

Um procedimento complementar, comumente utilizado para obtenção de hidrocarbonetos aromáticos nas soluções de águas oleosas é o método de extração por solventes como enunciado por Teixeira (1996). Neste método, escolhe-se um solvente afim com a fração que se deseja extrair da água oleosa, e pela diferença de coeficientes de partição, pode-se retirar com razoável eficiência o produto desejado do meio. Contudo, neste caso, como se está lidando com faixas de concentração muito baixas, quaisquer erros ou diferenças na forma de se executar o método podem gerar diferenças drásticas nos valores de concentração a serem aferidos. Um outro problema enfrentado por este método é que os hidrocarbonetos aromáticos em questão são líquidos voláteis, e a agitação vigorosa com o propósito de se obter o máximo de eficiência na extração, deverá certamente causar uma pequena perda do material na forma de vapor, que para este estudo se tornará bastante significativa. A Figura 1 apresenta os valores de intensidade obtidas pelo espectrofluorímetro em função da concentração da amostra pelo método de diluições sucessivas e posterior extração. Pode-se notar claramente a não linearidade dos valores obtidos, determinando-se assim, a imprecisão do método neste caso.

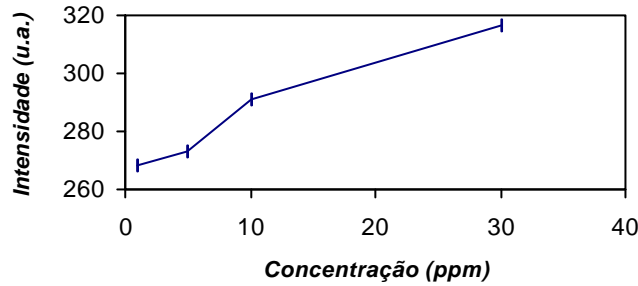


Figura 1. Curva de calibração do tolueno obtida a partir do método de diluição-extração

A Figura 2 apresenta a curva de calibração dos valores médios obtidos pelo método de preparo direto das soluções de tolueno e análise subsequente em espectrofluorímetro. Apesar de cada procedimento de análise requisitar a construção de uma curva de calibração própria para o dia de análise, o valor médio de todas as curvas realizadas neste estudo apresentou uma relação linear bastante satisfatória, assim como cada curva de calibração analisada individualmente. Assim, valores aleatórios de concentração podem ser aferidos de forma precisa no restante deste trabalho, logo após a construção desta curva de calibração que comprova a eficiência do método de análise.

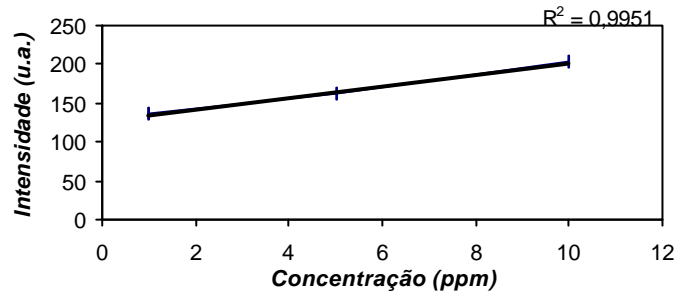


Figura 2. Curva de calibração do tolueno obtida a partir do método de preparo direto

A metodologia de análise pelo espectrofluorímetro é bastante simples, onde se aplica uma determinada energia em uma faixa de comprimento de onda e por meio de filtros de emissão pode-se observar um dado valor de concentração. Pelo fato do espectrofluorímetro varrer todo o espectro de emissão, curvas referentes ao tolueno (na região de 572 nm) podem ser obtidas, onde o máximo deste pico poderá ser diretamente correlacionado com a concentração do aromático. Outra vantagem bastante significativa desta metodologia, em relação à análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, é que não há a necessidade de extração por solvente, visto que a energia de emissão se dá em um comprimento de onda extremamente específico (no caso do tolueno 286 nm). Neste caso, não há a possibilidade do surgimento de bandas referentes a outros compostos possivelmente presentes na solução, o que minimiza os custos na compra de solvente, o tempo para a limpeza correta de material e os erros referentes à variação de concentração quando nos processos de diluição e extração como já mencionados anteriormente e apresentados na Figura 1.

Outra vantagem substancial do uso de espectroscopia por fluorescência é a rapidez do método, onde o tempo de análise no equipamento (preparo das amostras, de varredura e reposta do mesmo) é inferior a um minuto. Desta forma, um grande número de análises podem ser realizadas em um mesmo dia. Em equipamentos de cromatografia, cada uma das amostras levaria de 10 a 15 minutos devido a condições para bom desempenho e boa resolução do mesmo. Visto que a precisão das análises cromatográficas é muito próxima ao do espectrofluorímetro, este último apresenta uma relação custo/benefício muito menor no que diz respeito à quantidade de análises que podem ser realizadas. Desta forma, pelo uso do espectrofluorímetro pode-se facilmente dosar baixos teores de quaisquer hidrocarbonetos aromáticos, conhecendo-se seus comprimentos de onda de excitação (obtidos por meio de espectroscopia na região do ultravioleta) e a partir daí constrói-se uma curva de calibração, que neste equipamento pode ser obtida em poucos minutos. Com os dados desta curva de calibração, as análises do teor de aromáticos e poliaromáticos residuais, presentes na água após o tratamento em colunas de adsorção com recheios poliméricos, tornam-se extremamente rápidos e práticos.

3.2. Análise da estabilidade das soluções

Com o objetivo de avaliar o tempo ótimo de estocagem das soluções, foram realizados testes de estabilidade dessas soluções contendo vários teores de tanto para água destilada como para água salina. Um grupo foi dosado imediatamente após o preparo. Outro grupo foi acondicionado em refrigerador por três semanas. Finalmente, um

terceiro grupo foi acondicionado em refrigerador por três semanas, contendo duas gotas de HCl (1:1). Os resultados estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1. Análise de estabilidade da água contendo tolueno

	Tolueno em água destilada		Tolueno em água salina	
	Concentração (ppm)	Intensidade (u.a.)	Concentração (ppm)	Intensidade (u.a.)
Dosagem de imediato	1	124,31	1	186,33
	5	154,10	5	202,06
	10	196,75	10	223,85
Dosagem após 3 semanas	1	34,82	1	131,24
	5	147,40	5	171,20
	10	198,35	10	223,80
Dosagem após 3 semanas	1	95,31	1,0	124,09
	5	154,91	5	151,60
	10	166,02	10	173,52

Pode ser observado que a variação das intensidades com o tempo de estocagem é função da concentração da solução analisada, da presença de sais e de HCl. Comparando-se os resultados da dosagem de imediato com aqueles após três semanas (sem adição de HCl), observa-se uma clara redução das intensidades para soluções de concentrações mais baixas; as soluções de 10 ppm mantiveram-se estáveis, entretanto foi observada a instabilidade das soluções de 5 e 1 ppm, sendo esta última a mais instável. As soluções salinas de mais baixa concentração mostram-se mais estáveis que as preparadas em água pura; foram observados decréscimos de intensidade de 73% e 30% respectivamente para a solução de tolueno de 1 ppm em água pura e na presença de sal.

O teste utilizando HCl foi utilizado uma vez que este ácido já foi utilizado por Teixeira (1996) para estabilizar águas oleosas. Entretanto, nossos resultados mostram, até então, que a presença de HCl não foi efetivo para estabilizar esta solução de hidrocarbonetos.

3.3. Análise da purificação da água contaminada

Os primeiros cinco litros de água passada através da coluna contendo recheio polimérico tiveram seus resultados bastante satisfatórios, onde a adsorção do tolueno por esta resina macroporosa foi praticamente total. Os resultados podem ser observados visualmente na Figura 3 através do espectro de emissão (em 572 nm) obtido por fluorimetria. A curva em vermelho representa a intensidade de emissão referente a 10 mg/L, concentração inicial antes da passagem pela coluna de adsorção e a curva em verde representa a emissão referente a concentração de tolueno na água salina pura (branco). As demais curvas representam as intensidades de emissão referentes às concentrações de tolueno após a passagem de 1, 2, 3 e 5 litros de águas contaminadas. Estes primeiros resultados assinalam uma alta perspectiva de purificação de compostos aromáticos por meio de uma metodologia rápida e eficiente. Esta afirmação baseia-se no fato de que estes primeiros litros foram quase que completamente purificados, onde o resíduo de tolueno no meio, oscilou entorno de 0,5 e 1,7 %. Testes mais avançados de saturação deverão ser feitos a fim de se poder vislumbrar o tempo de vida útil destas colunas.

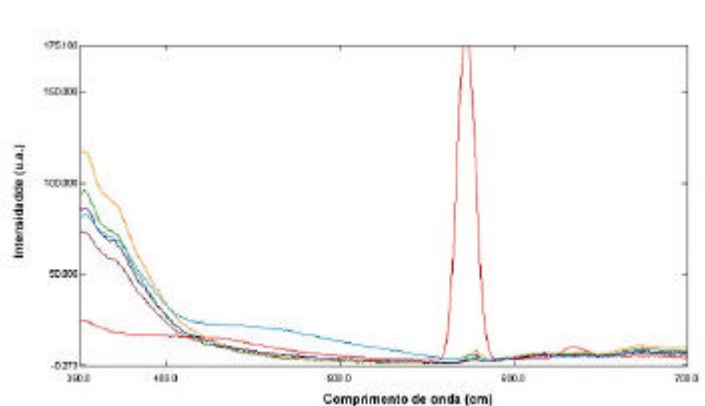


Figura 3. Espectros de emissão referentes purificação de águas contaminadas por 10 ppm de tolueno: Águas purificadas: vermelho 10 ppm (0 litros), verde água salina, azul escuro 1 litro, laranja 2 litros, azul claro 3 litros, marrom 5 litros

4. Conclusões

A metodologia de preparo da amostra com o auxílio de micropipetas e homogeneização via ultra-som e agitação magnética suave mostrou-se um método simples e eficaz para o preparo de soluções de baixas concentrações de tolueno, suplantando a técnica tradicional de preparo através de diluições.

Pode-se constatar também o alto grau de eficiência na dosagem do hidrocarboneto aromático via espectrofluorescência, onde esta técnica apresentou-se de fácil manuseio, extremamente rápida e capaz de dosar concentrações deste composto na faixa de parte por bilhão. Sendo assim, a combinação do preparo das amostras em conjunto com a análise via fluorimetria, constituem uma metodologia extremamente eficaz no estudo de hidrocarbonetos aromáticos oriundos do petróleo não só em águas produzidas como em diversos campos deste setor.

A análise da estabilidade das soluções preparadas com o hidrocarboneto aromático também foi estudada e pode-se constatar que soluções com maiores concentrações sofrem menor ação degradativa, assim como o HCl não se constitui em um bom agente de estabilização destas soluções. Estas informações podem ser úteis nos demais estudos deste e de outros grupos, contudo novas avaliações referentes a esta área devem ser realizadas.

A purificação das águas contendo tolueno foi extremamente eficiente, onde os teores obtidos estão muito abaixo do que o máximo permitido para descarte em qualquer parte do mundo, caracterizando deste modo o alto nível do processo.

5. Agradecimentos

CNPq e ANP/FINEP/CTPETRO

5. Referências

- Ali, S. A.; Darlington, L. W.; J. Occapinti. New filtration process cuts contaminants from offshore produced water, *Oil & Gas Journal*, Nov, v. 2, p. 73-78, 1998.
- Castro, J. F. T., Bastos, E.C. Evolution of water produced treatment in Campos Basin, *SPE*, SPE 46598, 1998.
- Coelho, S. L. P. F., Barbosa, L. C. F., Hollenbem, C. R. C., Lima, J. C. Development and application of selective polymer injection to control water production, *SPE*, SPE 39037, 1997.
- CONAMA. Resolução do conselho nacional do meio ambiente, *CONAMA* Nº 20, 1986.
- Fang, C. S.; Lin, J. H. Air stripping for treatment of produced water, *J. Petr. Tech.*, v. 40, n. 5, p. 619-624, 1988.
- Hauser, B., Popp, P. Combining membrane extraction with mobile gas chromatography for the field analysis of volatile organic compounds in contaminated waters, *Journal of Chromatography A*, v., 909, p. 3-12, 2001.
- Mubarak, A., Evans, W., Lloyd, D. Produced water tightening legislation the issues and options, *Production separation systems conferrence*, Oslo, Norway, 1997.
- Stephenson, M. T. Components of produced water: A compilation of results from several industry studies, *SPE*, SPE 23313, 1991.
- Teixeira, L. C. Manual de operação do analisador do teor de óleo em água HORIBA OCMA- 220, Relatório PETROBRAS, CENPES, 1996.
- Thomas, J. E. Processamento primário de fluidos. In: Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, capítulo 9, p. 255-267, 2001.