



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PROJETO CONCEITUAL DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO E
REAPROVEITAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO DISPOSTA EM UM
ATERRO INDUSTRIAL REAL**

LUANA LIRA SOARES

NATAL/RN
DEZEMBRO DE 2013

LUANA LIRA SOARES

**PROJETO CONCEITUAL DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO E
REAPROVEITAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO DISPOSTA EM UM
ATERRO INDUSTRIAL REAL**

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Wilaci Eutropio Fernandes Júnior

**NATAL/RN
DEZEMBRO DE 2013**

LUANA LIRA SOARES

**PROJETO CONCEITUAL DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO E
REAPROVEITAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO DISPOSTA EM UM
ATERRO INDUSTRIAL REAL**

Esta monografia foi avaliada e considerada adequada como requisito parcial na obtenção do título de Engenheiro de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Natal, 12 de dezembro de 2013.

Prof. Dr. Wilaci Eutropio Fernandes Júnior
Orientador- UFRN

Prof. Dr. Lindemberg de Jesus Nogueira Duarte
Interno- UFRN

Prof^ª. Dra. Vanessa Cristina Santanna
Interno- UFRN

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiramente, por sua presença em todas as etapas em minha vida, me dando força, coragem e determinação;

Aos meus pais Fernando e Fátima, e meus irmãos Fernando Jr. e Felipe, por me transmitirem força, ensinamentos, por ser meu exemplo de vida e profissional;

Ao meu namorado Raphael, pelo amor e compreensão, em todos os momentos dessa longa trajetória, sempre me incentivando e acompanhando, mesmo distante;

Especialmente à Prof. Dr. Wilaci Eutropio Fernandes Júnior pela orientação, mais principalmente pela confiança e paciência;

À professora Jennys por sempre estar disposta a ajudar, aconselhar e apoiar, sua participação foi fundamental para o amadurecimento profissional e para a conclusão do curso;

Ao corpo docente do Departamento de Engenharia do Petróleo pela dedicação e excelência nos ensinamentos técnicos.

À empresa CRIL Empreendimento Ambiental pela atenção e colaboração para realização deste trabalho.

Aos meus amigos da graduação que de forma direta ou indireta fizeram parte dessa caminhada. Muito obrigada pelo incentivo.

RESUMO

A água associada à produção de petróleo, também conhecida como água produzida, é a maior fonte de efluente gerado pelas empresas envolvidas na exploração e produção de petróleo. A disposição da água produzida em aterro industrial surgiu como uma alternativa para solucionar o problema das empresas produtoras de petróleo, que necessitam acondicionar e tratar de forma correta, para não ocasionar impactos ao meio ambiente. Esta água disposta apresenta quantidades elevadas de sais, óleo dissolvido, metais pesados e substâncias tóxicas que impedem o seu reuso direto. Para que ocorra o reaproveitamento da água produzida é necessário tratá-la visando adequar às condições de destino, dentre as quais as especificações exigidas pela legislação ambiental. Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo desenvolver um projeto de um sistema para tratamento e reaproveitamento da água produzida disposta em um aterro industrial real, visando utilizá-la para o cultivo de plantas oleaginosas (insumo para a produção do biodiesel). O projeto do sistema de tratamento contemplou equipamentos capazes de adequar a água produzida para o reuso em solo e utilizou dados reais da água disposta em um aterro industrial e do solo que receberá a plantação, bem como a especificação mais adequada para a utilização da água tratada na irrigação, de acordo com as normas ambientais vigentes.

Palavras-chave: água produzida, legislação ambiental, tratamento, irrigação e biodiesel.

ABSTRACT

The water associated with oil production, also known as produced water, it is the largest source of effluent generated by the companies involved in the exploration and production of oil. The disposal of produced water in industrial landfill emerged as an alternative to solve the problem of oil producing companies, who need to condition and treat correctly, not to cause environmental impacts. This disposed water has large amounts of salts, dissolved oil, heavy metals and toxic substances that prevent their direct reuse. For the reuse of produced water occur it is necessary to treat it in order to adapt to the destination conditions, among which the specifications required by environmental legislation. In this context, this work aims to develop a project from a system for treatment and reuse of produced water disposed in a real industrial landfill aiming to use it for the cultivation of oilseed plants, feedstock for biodiesel production. In this context, this work aims to develop a project from a system for treatment and reuse of produced water disposed in a real industrial landfill aiming to use it for the cultivation of oilseed plants, feedstock for biodiesel production. The project of the treatment system included equipment capable of suit produced water for reuse in soil and used actual data disposed in an industrial water and soil landfill to receive the plantation as well as the most appropriate specification for the use of treated water for irrigation, in accordance with existing environmental standards.

Keywords: produced water, environmental legislation, treatment, irrigation and biodiesel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo esquemático de funcionamento de um hidrociclone (Thomas, 2004).....	23
Figura 2: Fluxograma empregado nos estudos de flotação por ar dissolvido.....	23
Figura 3: Fluxograma que representa o processo de produção do Biodiesel.....	32
Figura 4: Planta baixa da empresa.....	35
Figura 5: Dique definitivo para recebimento de resíduos líquidos com capacidade de 3600 m ³	36
Figura 6: Planta baixa da empresa após a implantação do projeto.....	46
Figura 7: Sistema de tratamento de água produzida para o reuso em solo.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos PSM e aplicações (HABERT <i>et al</i> , 2006).....	25
Tabela 2: Principais processos de tratamento da água produzida.....	26
Tabela 3: Valores máximos permitidos dos parâmetros inorgânicos presentes na água para reuso em solo.....	36
Tabela 4: Valores máximos dos parâmetros inorgânicos presentes na água para reuso em solo.....	37
Tabela 5: Ensaio referente ao agregado orgânico presente na água de produção.....	38
Tabela 6: Ensaio referente aos parâmetros presentes na água de produção.....	38
Tabela 7: Ensaio referente aos compostos inorgânicos presentes na água de produção.....	39
Tabela 8: Comparação entre a água não tratada e as restrições para água tratada com reuso em solo.....	43
Tabela 9: Comparação com relação aos compostos inorgânicos presentes na água não tratada e as restrições para água tratada com reuso em solo.....	44
Tabela 10: Elementos que não estão de acordo com as concentrações exigidos pela CONAMA.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;

AP – Água Produzida;

BTEX – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos;

CBM – Metano Gerado nas Camadas do Carvão (*Coal Bed Methane*);

CO – Monóxido de Carbono;

CO₂ - Dióxido de Carbono;

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente;

CWA - Lei da Água Limpa (*Clean Water Act*);

EPA - Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency*);

H₂S – Ácido Sulfídrico;

HPA – Compostos Policíclicos Aromáticos;

L.Q – Limite de Quantificação;

MCL - Níveis Máximos de Contaminantes (*Maximum Contaminant Levels*);

MF – Microfiltração;

MRON – Materiais Radioativos de Ocorrência Natural;

NF – Nanofiltração;

O/A – Óleo e água;

OI – Osmose Inversa;

Offshore – Produção de Petróleo no Mar;

Onshore – Produção de Petróleo em Terra;

PSM – Processo de Separação por Membranas;

PEAD – Polietileno de Alta Densidade;

RAS - Razão de Adsorção de Sódio;

SAO – Separador água- óleo;

TDS – Total de Sólidos Dissolvidos (*Total Dissolved Solids*);

THP – Total de Hidrocarbonetos de Petróleo;

TOG – Teor de Óleos e Graxas, mg/L;

UF – Ultrafiltração;

UIC - Controle da Injeção Underground (*Underground Injection Control*);

V.M.P – Valores Máximos Permitidos;

LISTA DE UNIDADES E SÍMBOLOS

atm – Atmosfera (unidade de pressão);

°C – Graus Celsius;

dS/m – Deci Siemens por metro (unidade de salinidade);

mm – Milímetro;

m – Metro;

m² - Metro quadrado;

m³ - Metro cúbico;

mg/L- Miligrama por litro;

µm – Micro metro;

kgf/cm² - Quilograma força por centímetro ao quadrado;

uT – Unidade de Turbidez;

uH – Unidade de Hazen de cor;

µS/cm – Micro Siemens por centímetro (unidade de condutividade);

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVOS	15
2.1. Objetivos Gerais	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. ASPECTOS TEÓRICOS	17
3.1. Água Produzida.....	17
3.1.1. Origem	17
3.1.2. Características	17
3.1.3. Problemas Ambientais	18
3.2. Tratamento da Água Produzida	21
3.2.1. Etapa de separação do óleo livre: Separadores Água-Óleo.....	21
3.2.2. Sistemas mais usuais de tratamento de óleo emulsionado na água	22
3.3. Utilização da água produzida tratada no plantio	27
3.4. Legislação ambiental e qualidade da água para irrigação.....	28
3.5. Avaliação de toxicidade da água produzida e seus constituintes	29
3.6. Produção de Biodiesel	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1. Caracterização da empresa.....	34
4.1.1. Sistema atual de descarte ou reuso	36
4.2. Caracterização da água produzida disposta	38
4.3. Especificações do destino	40
4.3.1. Solo.....	40
4.3.2. Utilidade econômica, social e ambiental.....	40
4.4. Processos de tratamento x Tratamento adequado	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1. Água Produzida x Água Tratada para o Reaproveitamento	43
5.2. Contribuição para a escolha do método	45
5.3. Projeto do sistema de tratamento	46
5.4. Destino da água tratada e suas especificações.....	48
5.5. Benefícios para a empresa.....	49
6. CONCLUSÕES	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

Capítulo I

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A produção de petróleo tem como seu principal resíduo a água produzida que, quase sempre, tem um volume de produção muito maior que o próprio petróleo.

A geração de quantidades consideráveis de água produzida é de responsabilidade das empresas que desenvolvem atividades de exploração e produção de petróleo, na qual necessitam acondicionar e tratar de forma correta, para não ocasionar impactos ao meio ambiente.

No Brasil, com o advento da lei de crimes ambientais (Lei 6938/1998), que responsabiliza o gerador do resíduo pela sua deposição final, as empresas e os órgãos ambientais têm se esforçado para que sejam empregadas técnicas de gerenciamento adequadas para a deposição e tratamento dessa água produzida.

Atualmente, uma parte da água produzida dos campos de petróleo terrestre da região RN-CE está sendo armazenada em aterros industriais compostos por tanques atmosféricos (diques) que são revestidos por manta plástica de polietileno de alta densidade (PEAD) para evitar infiltrações e que ficam expostas ao sol, a espera da evaporação.

O reuso da água produzida para diversos fins tornou-se uma alternativa viável de racionalização desse bem natural no contexto da questão abrangente de escassez de recursos hídricos e de um problema enfrentado diariamente pela indústria petrolífera.

O cultivo de plantas como matéria-prima do Biodiesel surge como uma alternativa para o reaproveitamento da água tratada e adequada, somado a facilidade de adaptação de várias oleaginosas ao semi-árido do Nordeste brasileiro, o que oferece uma opção econômica para as regiões pobres.

Diante desse contexto, o presente trabalho tem como objetivo realizar um estudo para desenvolver um projeto conceitual de tratamento e reaproveitamento de água produzida na empresa CRIL EMPREENDIMENTO AMBIENTAL LTDA, situada no município de Belém do Brejo do Cruz/ PB, permitindo utilizar os efluentes de produção, após terem sido tratados, na irrigação de plantas oleaginosas, destinadas à produção de biodiesel. Logo, com o intuito de análise da água produzida após tratamento para reuso em solo, serão estudados nesse trabalho os limites estabelecidos por resoluções específicas, quem classificam e apresentam diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas para irrigação, bem como o método mais apropriado para tratamento.

Capítulo II

Objetivos

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Elaborar um projeto de um sistema de tratamento para adequação e reaproveitamento da água produzida disposta em um aterro industrial, afluyente de vários campos de petróleo, visando sua utilização no cultivo de plantas oleaginosas para a produção do biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

- Definir o sistema de tratamento mais adequado para tratar a água produzida disposta no aterro industrial, com o intuito de viabilizar a produção dos campos de petróleo geradores do resíduo;
- Identificar os requisitos necessários para utilizar a água produzida tratada na irrigação de plantas oleaginosas para utilização na produção do biodiesel de acordo com as leis ambientais vigentes.

Capítulo III

Aspectos Teóricos

3. ASPECTOS TEÓRICOS

3.1. Água Produzida

3.1.1. Origem

A origem da água produzida está associada diretamente à origem do petróleo. Um ambiente geológico marinho ou lacustre, em que tenha havido intensa deposição de matéria orgânica, associada com posterior soterramento, e condições físico-químicas apropriadas, tende a reunir os condicionantes necessários para o aparecimento do petróleo nas rochas matrizes, (Silva, 2000).

A acumulação do petróleo nas rochas reservatórios se deve, inicialmente, a sua migração para rochas permeáveis adjacentes, as quais possuem em sua estrutura, trapas. Com o passar do tempo ocorre a concentração do petróleo, segregando-se da água, mas mantendo muitas vezes, contato com os aquíferos. Essa água do aquífero é a que será “produzida” por ocasião da produção de óleo.

A produção de um poço de petróleo consiste basicamente no escoamento dos fluidos da formação no poço para a superfície. Uma vez na superfície, os fluidos são separados e o óleo e o gás enviados para as refinarias.

A maioria dos poços produz água. Inicialmente em quantidades pequenas, à medida que a produção continua a pressão do reservatório na proximidade dos poços vai diminuindo. Esta queda de pressão provoca um movimento nos fluidos do reservatório, alterando o nível de contato óleo/água. Por meio desta movimentação, a água atinge o poço e passa a ser produzida, fazendo-se necessário um sistema de separação óleo/água produzida e o descarte/reuso dessa água.

3.1.2. Características

A água de produção contém quantidades variadas de sais e gases dissolvidos (CO, CO₂, H₂S), sólidos em suspensão, compostos orgânicos incluindo hidrocarbonetos dissolvidos, ácidos, fenóis, sólidos em suspensão (areia, lodo, argilas, outros silicatos, gipsita), produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, como desemulsificantes e antiespumantes. Pode ainda receber fluidos descartáveis de outros processos, componentes com metais pesados, componentes com algum nível de radiação, e

altas concentrações de cloretos. Segundo Fernandes Jr (2006), a água produzida está presente em duas formas:

- 1) Livre – constitui uma fase diferente da fase óleo, não estando profundamente associado a este. Ocorre quando o diâmetro da gota favorece a coalescência. É uma mistura instável que pode ser separada por decantação;
- 2) Emulsionada – mistura íntima, relativamente instável entre óleo e água decorrente do cisalhamento do óleo em bomba, válvulas e equipamentos, formando gotículas muito pequenas.

Esta água possui uma quantidade de sais solúveis: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Esta composição favorece a corrosão, que é principalmente associada aos cloretos, e a incrustação que está associada aos sulfatos e carbonatos. Os sólidos presentes são liberados pela erosão das rochas ou são devidos a interações da água injetada com a formação. A solubilidade de hidrocarbonetos na água aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da salinidade (Araújo apud Lima, 1996).

A composição química da água produzida da formação depende fortemente do campo gerador do óleo, pois água esteve em contato com as formações geológicas por milhões de anos (Cenpes, 2005).

3.1.3. Problemas Ambientais

Por causa da sua composição, a água produzida é potencialmente perigosa ao meio ambiente. O impacto ambiental é avaliado a partir da combinação de um ou mais elementos existentes na água produzida, da quantidade e das características do local onde o efluente for descartado.

A poluição poderá ocorrer em mar, rios, lagos, contaminando os aquíferos e o solo, causando danos à flora e à fauna.

As principais causas possíveis de perigo atribuídas à água produzida podem ser:

- **Presença de metais pesados:** os metais pesados mais encontrados na água produzida são: Bário, Manganês, Mercúrio e Zinco. Esses elementos podem ser extremamente tóxicos aos seres humanos. Dentro dos vários problemas ocasionados, o principal está relacionado

à presença de metais pesados devido a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar.

- **Sólidos suspensos:** a presença de grande quantidade de sólidos pode interferir na autopurificação de rios e ocasionar depósitos de lama, danificar pontos de pesca e impactar esteticamente os mananciais. Em função das concentrações de elementos nocivos, estão diretamente ligadas à toxicidade da água.
- **Presença de orgânicos insolúveis:** a existência de óleo em águas superficiais acarreta efeitos antiestéticos, são tóxicos para peixes, reduzindo a sua geração, e além de causar um gosto desagradável e aparência inaceitável à água.
- **Radioatividade:** os riscos com o manuseio de águas produzidas que contenham elementos radioativos são considerados pequenos para a vida humana. Porém, existe a necessidade de análise devido a presença de elementos como o Ra-226, Ra-228 e Es-90, os quais tendem a bioacumular, como os metais pesados, em peixes e crustáceos.
- **Presença de orgânicos solúveis e emulsificados:** considerado um grande problema para o tratamento e disposição da água produzida por serem de difícil remoção, além de serem responsáveis por efeitos tóxicos agudos.
- **Presença de produtos químicos:** dentro dos produtos químicos existentes na água produzida deve-se evitar principalmente o descarte dos que contenham Biocidas (Bactericidas), devido a sua alta toxicidade a muitos organismos. Os surfactantes só ocorrem por causa da gestão incorreta e se ultrapassar as concentrações recomendadas. Já os produtos biodegradáveis se tornam potencialmente perigosos quando apresentarem concentrações elevadas.
- **Alta salinidade:** a salinidade pode ocasionar problemas aos mananciais de água doce, como aquíferos, lagos e rios que se destinam à agricultura e consumo humano. O sódio, em especial, é perigoso se a água for usada na irrigação, pois a salinidade torna o solo improdutivo para a agricultura.

Em decorrência da sua composição, o tratamento de todos os resíduos, inclusive da água produzida, deve ocorrer de acordo com a legislação ambiental, mas isto por si só, não garante a resolução da raiz do problema.

Com isso, a água produzida se torna imprópria para plantação de plantas oleaginosas. Dentro dos seus principais problemas é a contaminação dos aquíferos, que são responsáveis pelos sistemas de abastecimento de água potável.

A produção de um campo produtor de petróleo deve, após a sua autorização para produção pelo órgão competente, incluir também a redução dos resíduos. Os componentes da água produzida são comumente conhecidos, podendo ter um tratamento químico. Entretanto, este tratamento deve ser bem analisado a fim de evitar a quantidade de elementos tóxicos. Os produtos devem ser analisados de acordo com o sistema de produção e, a partir daí, determinar quais, quando e por que devem ser adicionados ao processo. Tradicionalmente temos uma gama ampla de produtos usados, como:

- Quebradores de emulsão, usados para a recuperação de óleo;
- Inibidores de corrosão (que podem ser tóxicos);
- Inibidores de parafina (quando se sabe de sua formação);
- Preventivos de crostas (para evitar formação de carbonatos e sulfatos);
- Depressores de hidratos (geralmente etanol ou glicol).

A água produzida tende a ser disposta sem tratamento prévio no solo com resultados previsíveis, tais como: contaminação de aquíferos e cursos de água, deposição de sal no solo tornando-o improdutivo para a agricultura. A remediação do solo é difícil e tem custo elevado, além do impacto sobre as águas subterrâneas muitas vezes usadas como fonte de abastecimento para o consumo humano. Segundo Allen e Robinson (1993), após o tratamento adequado, o uso da água de produção para irrigação pode suplementar as reservas de água de regiões de baixo índice pluviométrico.

3.2. Tratamento da Água Produzida

O método adequado para o tratamento da água produzida depende dos compostos que se deseja remover. Os compostos a serem removidos, por sua vez, dependem do destino final a ser adotada para a água produzida tratada que pode ser descarte, injeção ou reuso.

Dessa forma, o tratamento da água produzida pode ser feito com os seguintes objetivos: remoção de óleo sob forma dispersa; remoção de compostos orgânicos solúveis; desinfecção, para remoção de bactérias e algas; remoção de sólidos suspensos, turbidez e areia; remoção de gases dissolvidos, como gases de hidrocarbonetos leves, CO_2 e H_2S ; dessalinização, para remoção de sais dissolvidos, sulfatos, nitratos e agentes de incrustação; abrandamento, para remoção de dureza em excesso; remoção de compostos diversos, como os materiais radioativos de ocorrência natural (MRON), e ajuste da razão de adsorção de sódio (RAS). Nesse último caso, é adicionado cálcio ou magnésio e o objetivo é o reuso da água na irrigação. Para remoção dos compostos citados, são usados vários processos físicos, químicos e biológicos.

No caso da remoção de óleo, normalmente, o destino final da água produzida tratada é o descarte ou a injeção. Nos sistemas para tratamento a água produzida geralmente passa por duas fases: a primeira etapa é utilizada para retirar o óleo livre (diâmetros maiores que 50 microns), gás e sólidos, enquanto que na etapa subsequente o objetivo é a remoção do óleo na forma emulsionada.

3.2.1. Etapa de separação do óleo livre: Separadores Água-Óleo

A função do separador água-óleo (SAO) é separar o óleo livre e mecanicamente emulsificado da água, sólidos e gás dissolvido. Através da separação por gravidade, este sistema é a tecnologia mais tradicional para remoção de água e óleo devido à diferença de densidades. O SAO é um pré-tratamento necessário para a grande maioria dos tratamentos de óleo, tendo como vantagem ser extremamente simples e como desvantagem, não poder separar as moléculas emulsificadas quimicamente, nem partículas muito pequenas.

3.2.2. Sistemas mais usuais de tratamento de óleo emulsionado na água

Dentre os processos mais utilizados para o tratamento do óleo emulsionado na água estão a flotação a ar, precedida de adição de produtos químicos desmulsificantes, hidrociclones, os sistemas de filtração, e os PSM (Processos de Separação por Membranas). Na prática, estes métodos são utilizados de forma combinada, visando atingir maior eficiência na separação dos compostos dispersos nas águas produzidas.

Os flotores têm por objetivo recuperar o resíduo de óleo através de separação gravitacional. Seu princípio de funcionamento reside na formação de bolhas de ar em torno das partículas de óleo, o que as torna muito mais leves e favorecendo a flutuação ocorrendo a separação. Os flotores são do tipo ar dissolvido ou do tipo ar disperso.

Na flotação por ar disperso, as bolhas são geradas mecanicamente utilizando-se um compressor para injetar ar na célula de flotação. Nesse processo, o gás e o líquido tornam-se altamente misturados, formando gotas com diâmetro de 700 – 1500 μm , acarretando a colisão entre as bolhas de ar e as partículas de óleo.

Na flotação por ar dissolvido, há um dispositivo que injeta ar comprimido na água pressurizada entre 3 a 8 kgf/cm^2 , aumentando a solubilidade do ar e fazendo com que a mistura água e ar sejam bruscamente expandidos numa válvula redutora de pressão, onde ocorre, então, o fenômeno inverso, ou seja, ao abaixar a pressão, reduz também a solubilidade do ar na água. Logo, o excesso de ar é liberado em forma de pequenas bolhas, envolvendo as menores gotículas de óleo, melhorando sua flutuabilidade. O óleo e os sólidos sobem à superfície, onde o óleo é separado da água pelo coletor de óleo e os sólidos, devido a sua forte tendência de descer para o fundo, tem uma separação precária. Antes da corrente a ser tratada entrar no flotor, é feita a adição de coagulantes, como sulfato de alumínio, sulfato de ferros ou orgânicos e polieletrólitos. A coagulação (floculação de água) possibilita o aumento das gotas de óleo por aglutinação, melhorando a eficiência do processo. O óleo e os sólidos flotados são encaminhados para uma centrífuga para redução de volume e dispostos, então, em Landfarming.

Segundo Fonseca (2010), o processo de flotação por ar dissolvido pode ser operado de três formas diferentes: flotação com pressurização total, flotação com pressurização parcial e flotação com recirculação (recirculação pressurizada).

A Figura 1 ilustra um fluxograma empregado nos estudos de flotação por ar dissolvido.

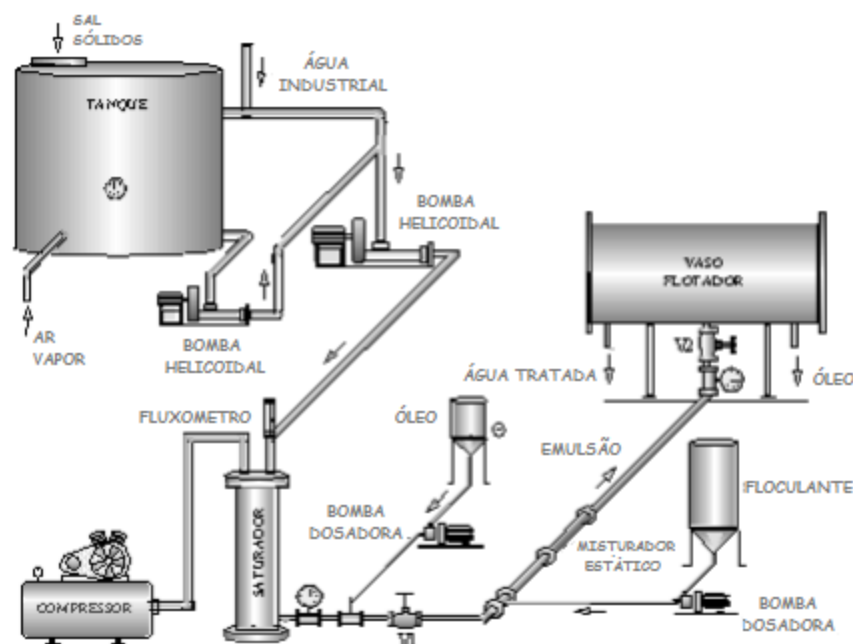


Figura 1: Fluxograma empregado nos estudos de flotação por ar dissolvido.

Os hidrociclones (Figura 2) têm por finalidade acelerar o processo de recuperação do óleo. Nos hidrociclones, a água oleosa é inserida sob pressão, tangencialmente, no trecho de maior diâmetro do equipamento, sendo direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de maior diâmetro. Este fluxo é acelerado pelo decréscimo gradativo do diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Em consequência do formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. Logo, esta fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito.

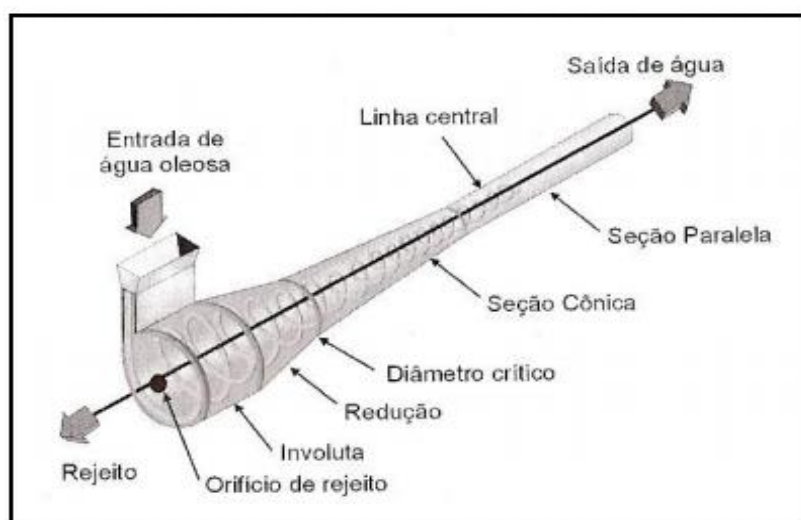


Figura 2: Exemplo esquemático de funcionamento de um hidrociclone (Thomas, 2004).

Os mecanismos da filtração resultam da ação conjunta de três fenômenos: transporte, aderência, e desprendimento das partículas em suspensão que se pretende remover. Em geral, o regime de escoamento na filtração é laminar, de modo que as partículas se movem ao longo de linhas de corrente. Para que sejam removidas é necessário que os mecanismos de transporte desviem suas trajetórias, conduzindo-as à superfície dos grãos (coletores) do meio filtrante, e as forças que tendem a mantê-la aderida ao coletor superem as que atuam do sentido de desprendê-las. Para melhorar a eficiência do processo pode-se promover a floculação prévia e/ou aumentar a granulometria do meio filtrante.

Os processos de separação por membranas (PSM) têm se mostrado capazes de tratar efluentes que apresentam elevados teores de óleo em emulsão e de partículas com tamanhos médios e pequenos, (Motta *et al.*, 2013).

Membranas podem ser definidas como “uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases” (Habert, Borges e Nóbrega, 2006).

Dentro de suas diversas aplicações, estudos recentes mostram que o tratamento mais apropriado que tem por objeto a irrigação de plantas oleaginosas são os de filtração por membranas.

Os PSMs representam uma classe de processos que utilizam uma membrana seletiva para a separação das espécies. O grupo dos PSM, que para separação das espécies, o gradiente de pressão é o principal componente da força motriz, Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Inversa (OI), oferecem vantagens do ponto de vista econômico e operacional no tratamento da água produzida. A ampla faixa de separação por tamanho destes processos possibilita a retenção desde sólidos em suspensão a separação de espécies em nível molecular, adequando-se as características das substâncias encontradas na água produzida.

A Tabela 1 apresenta um resumo dos PSM e suas devidas aplicações.

Tabela 1: Resumo dos PSM e aplicações (Habert *et al.*, 2006).

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ (¹ ΔP)	MATERIAL RETIDO	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO (MF)	0,5 – 2atm	Material em suspensão, Bactérias	• Esterilização bacteriana • Concentração de células
ULTRAFILTRAÇÃO (UF)	1 – 7atm	Colóides, macromoléculas	• Recuperação de pigmentos • Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO (NF)	5 – 25atm	Sais bivalentes solúveis e em suspensão	• Purificação de enzimas • Biorreatores a membrana
OSMOSE INVERSA (OI)	15 – 80atm	Todo material solúvel em suspensão	• Dessalinização de águas • Concentração de sucos de frutas

¹ΔP: diferença de pressão

A microfiltração apresenta a capacidade de reter a fase emulsionada e os sólidos suspensos, facilitando a operação dos processos subsequentes. Segundo Lin (2008), as membranas de ultrafiltração combinada com um processo troca iônica deixam a água tratada com uma excelente qualidade, permitindo seu descarte e, principalmente, o seu reuso.

De acordo com Silva (2010), o processo de nanofiltração acoplado com uma unidade de adsorção em carvão ativado como pré-tratamento forneceu água em melhor qualidade para o processo de osmose inversa. A osmose inversa possibilita a retenção de sais e compostos orgânicos solúveis, gerando uma corrente permeada com qualidade suficiente para ser reutilizada ou para ser empregada para outros fins, como a irrigação.

O nível de salinidade é fundamental no que se refere a atividades de irrigação. O processo de osmose inversa possui a capacidade de reter altas quantidades e deixar a água praticamente isenta de moléculas inorgânicas de baixa massa molar como sódio, cálcio e magnésio. Por este motivo e diferente da atividade de reinjeção, a falta destas substâncias pode causar problemas no desenvolvimento de culturas irrigadas. As quantidades excessivas de sódio em relação a cálcio podem afetar negativamente a absorção de água pelos vegetais e, conseqüentemente, prejudicar o desenvolvimento das espécies. Devido ao fato da água produzida ser caracterizada por níveis elevados de sódio, após o tratamento por osmose inversa, pode haver a necessidade de equalizar as concentrações de cálcio, magnésio e outros nutrientes para fins de irrigação, (Melo *et al.*, 2010).

Os fatores que limitam o processo de separação por membranas são: a polarização da concentração, as incrustações e as bioincrustações.

A polarização da concentração é o aumento da concentração do soluto na região próxima à interface entre a membrana e a solução, decorrente do fluxo convectivo do soluto em direção a membrana. A polarização da concentração é um fenômeno de natureza reversível, porém, caso tenha forte intensidade, pode provocar efeitos irreversíveis como incrustações e bioincrustações. Queda do fluxo de permeado, bloqueio de poros, aumento da resistência à passagem de solvente e perda de seletividade devido à passagem de soluto através da membrana são fatores causados pela polarização da concentração, (Fritzmann *et al.*, 2007).

As incrustações e as bioincrustações são decorrentes da deposição de partículas, adsorção de substâncias orgânicas e precipitação de sais na superfície das membranas. Quando a incrustação ocorre devido ao material orgânico e micro-organismos, tem-se o fenômeno da bioincrustação, (Silva, 2010).

Como um resumo de todos os processos de tratamento da água produzida, a Tabela 2 mostra desde o princípio operacional de cada método até as suas desvantagens.

Tabela 2: Principais processos de tratamento da água produzida.

	Membranas	Hidrociclones	Flotadores	Separadores gravitacionais convencionais	Separadores gravitacionais de placa
Princípio operacional	Filtração	Separação gravitacional aprimorada	Flotação a gás natural	Separação gravitacional	Coalescência + separação gravitacional
Capacidade de remoção, em diâmetro de gota (μm)	1	10 a 30	10 a 20	100 a 150	30 a 50
Requerimento de áreas superficiais	Baixo	Baixo	Baixo	Elevado	Elevado
Requerimento por produtos químicos	Não	Não	Sim	Não	Não
Aplicação em instalações de tratamento de AP	Onshore e offshore	Offshore	Onshore e offshore	Onshore	Onshore
Principais desvantagens	Fouling e necessidade por limpeza química	Bloqueio da porta de rejeito por areia ou incrustação e erosão por areia	Pouco efeito em gotas em 2 e 5 μm ; uso de químicos e geração de lodo	Tamanho e peso muito elevados; baixa eficiência para diâmetro de gotas menores	Tamanho e peso elevados

Fonte: modificado de Stewart e Arnold (2011).

3.3. Utilização da água produzida tratada no plantio

O planejamento é fundamental na execução do reaproveitamento da água, permitindo que haja continuidade das atividades desempenhadas pelo homem, principalmente na agricultura, já que tal atividade vem sendo diretamente prejudicada pela grande escassez de água. Além disso, o reaproveitamento de água na agricultura pode possibilitar não só o volume de água requerido pelas plantas, mas, também, os nutrientes de que elas necessitam para se desenvolver e, conseqüentemente, proporcionar economia de água de qualidade superior.

Como exemplo de utilização da água tratada no plantio, os Estados Unidos possuem algumas empresas de produção e exploração de gás que estão utilizando a água produzida na irrigação de culturas comestíveis (frutas, cereais e hortaliças tuberosas) e não comestíveis (forrageiras).

Além disso, existiu um contrato assinado em 1996 de longa duração (até 2011), na qual o distrito de Cawelo (Califórnia) comprava a água produzida tratada do campo de produção da empresa Chevron para revender aos fazendeiros e em que eram irrigados campos com 20 espécies de frutas, cereais e hortaliças. É importante ressaltar que mais de 90% das frutas e produtos hortícolas produzidos nos EUA são produzidos em áreas irrigadas na região do Vale de São Joaquim, onde se localiza o distrito de Cawelo. A água produzida representa 10% do volume total de água utilizada na irrigação nessa região, os 90% restantes são águas proveniente de aquífero. A água produzida, antes de ser utilizada na irrigação, passa por uma planta de tratamento que consta de separador de óleo e água, flotação a ar dissolvido, aeração e filtro casca de noz (Petrobras, 2008).

Ainda na Califórnia, a Chevron atua em outros campos em San Ardo, na qual a salinidade da água produzida gira em torno de 7.000 mg/L passando por um sistema de tratamento que apresenta um separador de óleo e água, flotação a ar dissolvido, aeração, filtro casca de noz, sistema de osmose inversa e “wetland” (unidades receptoras dos efluentes de várias origens, que são ideais para estabelecerem a recomposição do efluente, quando não extrapolam sua capacidade de manter o sistema em equilíbrio). A água, após passar pelo sistema de tratamento, tem por finalidade a geração de vapor para recuperação terciária de óleo e a recarga de aquífero raso. Essa água, do aquífero raso, é captada para irrigação de culturas e para os “wetlands” para dessedentação de animais.

Para enquadrar o efluente de acordo com as normas vigentes para reuso, são realizadas algumas misturas de diferentes efluentes ou de efluentes com água de sistemas de

abastecimento, já que o efluente bruto ou após tratamento apresenta uma caracterização próxima dos requisitos da qualidade da água exigidos para uma finalidade de reuso.

Dessa forma, algumas alterações nos processos de produção, características dos poços, do volume de produção, dentre outros parâmetros podem acarretar mudanças nas características da água produzida. Contudo, a qualidade da água produzida após tratamento pode não estar de acordo com os padrões de qualidade a fins de reaproveitamento, assim para um tratamento adequado é necessário a realização de um monitoramento constante dos parâmetros físicos, químicos e de ensaios de toxicidade.

3.4. Legislação ambiental e qualidade da água para irrigação

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA - *Environmental Protection Agency*) tem como principal objetivo controlar os padrões de água por meio da Lei da Água Limpa (CWA - *Clean Water Act*), o critério fundamental para a descarga de toda a água e/ou poluentes na água de superfície. A CWA lista de 90 contaminantes dos limites legais (níveis máximos de contaminantes - MCL), que devem ser controlados em águas de abastecimento público. As normas MCL cobrem a contaminação biológica, desinfetantes, orgânica e produtos químicos inorgânicos e radionuclídeos. A maioria dos contaminantes da água CBM produzidos são produtos químicos inorgânicos, que são medidos separadamente dentro de sólidos totais dissolvidos (TDS). A EPA também mantém o controle de qualidade das águas subterrâneas através do programa de controle da injeção Underground (UIC).

O magnésio, cálcio, sódio e cloreto são contribuintes primários para a salinidade na água e podem ter altos níveis de TDS, o que pode ter efeitos tóxicos para o consumo humano ou animal. O uso da água para irrigação ou a agricultura tem normas específicas para a salinidade, sodicidade e toxicidade. As colheitas distinguem na sua resposta a salinidade, ou a concentração de sais dissolvidos na água ou no solo. Os efeitos podem ser observados como um fracasso de culturas, o crescimento de redução ou perda de rendimento. A sodicidade reflete nas quantidades em excesso de sódio, o que deteriora as estruturas do solo e reduz a penetração de água através dos solos. Já os efeitos negativos do resultado sodicidade do desequilíbrio ou a abundância de sódio, cálcio e magnésio, estão relacionados com a salinidade. Além disso, alguns elementos vestigiais podem causar toxicidade em animais ou plantas.

Os métodos de tratamento das águas produzidas dependem de muitos fatores, incluindo os volumes envolvidos, a constituição da água, a localização do campo e os limites

da legislação ambiental vigente. Para serem viáveis, as tecnologias de tratamento devem apresentar baixo custo operacional e elevada eficiência.

A viabilidade do reuso da água produzida depende da remoção dos seus contaminantes. A água produzida pode conter entre 2.000 mg/L a 210.000 mg/L de cloreto, quando a concentração desse elemento na água do mar é, em média, de 35.000 mg/L. Além disso, outros constituintes podem estar presentes, como compostos orgânicos (resíduos de óleo) e material particulado, dependendo do campo produtor. Por outro lado, os limites máximos de contaminantes na água para reuso são estipulados por legislações e variam de acordo com a finalidade do reuso (irrigação, potabilização e geração de vapor). A concentração máxima de sais em água para consumo recomendada pela Organização Mundial de Saúde é de 250 mg/L ou 500 mg/L segundo a EPA. Entretanto, a água destinada para geração de vapor tem limites menos restritivos, variando entre 50 a 12.000 mg/L, (ANDRADE, 2009).

No Brasil, não há ainda legislação nacional específica para qualidade de água para irrigação, por segurança adota-se os parâmetros da classe 3, e do artigo 16 para água doce (cloreto total inferior a 250 mg/L) da Resolução 357/2005 do CONAMA e os parâmetros da Resolução 396/2008, também do CONAMA, que disciplina o enquadramento de água subterrânea para uso na irrigação, (ANDRADE, 2009).

Na Resolução para Reuso Agrícola e Florestal é destacado os parâmetros recomendados para a água em todos os tipos de reuso para fins agrícolas e florestais, na qual estão suscetíveis à adequação em razão do tipo de solo, cultura e métodos de irrigação. Como não há uma legislação nacional específica para o monitoramento da qualidade de água para irrigação, os aparatos considerados na Resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005, para águas classe 1, 2 e 3 (cloreto total inferior a 250 mg/L), podem ser aplicados como parâmetros para esse propósito. A Resolução CONAMA 357 trata sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o enquadramento de águas que podem ser destinadas à irrigação de hortaliças, frutas, culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.

3.5. Avaliação de toxicidade da água produzida e seus constituintes

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. As águas produzidas apresentam contaminantes que podem causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns destes contaminantes

permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem sair de solução. Admiti-se que os efeitos mais danosos ao meio ambiente são aqueles associados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida.

Geralmente, a salinidade e o teor de óleo presente nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida (Oliveira & Oliveira, 2000).

Uma pesquisa realizada por Coelho (2006) com águas produzidas no Rio Grande do Norte, avaliou os efeitos da irrigação com águas salinas, reproduzindo proporções de íons encontrados. Nesse experimento foram observados cinco níveis de salinidade na água (0,2; 0,8; 1,6; 2,4 e 3,2 dS/m, a 25°C) e substratos sem e com adição de polpa de mamona (100 g). A coleta de dados e respectivas avaliações foram feitas até 140 dias após semeadura (DAS). O aumento da salinidade na água de irrigação influenciou negativamente as fases germinativas e de crescimento e desenvolvimento da cultura.

Rambeau *et al.* (2004) estudou a qualidade da água produzida com baixa salinidade (<20 mg/L) e após a remoção de hidrocarbonetos com a finalidade de uso na irrigação ou área florestal. Testes de produtividade foram realizados com algodão (*Gossypium hirsutum*) e maconha (*Cannabis sativa*). Entre as espécies testadas em condições reais (estufa), somente maconha foi afetada pela salinidade da água. O resultado apresentado para o algodão foi representativo da média de produção mundial. Os resultados validaram o uso de água produzida de baixa salinidade com temperaturas excedentes de 37°C, no verão, e 25°C, no inverno, na irrigação dessas culturas.

Outros estudos realizados a fim de avaliar a toxicidade aguda e crônica da água produzida, evidenciou que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade.

A alta toxicidade do benzeno independe da via de introdução, sendo apenas associada à sua ação direta sobre o organismo e, bem como a dos produtos derivados da sua biotransformação, como, por exemplo, o benzeno epóxido (resultante da primeira reação de biotransformação), uma substância altamente reativa e instável, e a 1,4-benzoquinona, prováveis responsáveis pela mielotoxicidade do benzeno.

As classes de água 1, 2 e 3 da Resolução 357/2005 do CONAMA fazem referência aos índices de aceitabilidade para o benzeno. O valor limite citado na resolução para a concentração de benzeno é de 0,005 mg/L. O tolueno não é contemplado na resolução e não há menção de índices máximos desses compostos para as classes de 5 a 8, referentes às águas salinas e salobras, (Andrade, 2009).

3.6. Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel é economicamente competitiva devido à utilização de fontes renováveis de matéria-prima e catalisadores de baixo custo, além deste combustível ser tecnicamente e ambientalmente aceitável. Os métodos para a obtenção de biodiesel podem diferenciar na escolha da matéria-prima e da via de obtenção, as quais podem ser básica, ácida, fluidos supercríticos, pirólise (craqueamento térmico) e enzimática, (Salvador *et al.*, 2009).

A produção do biodiesel ocorre a partir do óleo retirado das plantas, que em seguida é misturado com álcool (e/ou metanol) e depois estimulado por um catalisador. Este processo químico é denominado de transesterificação, na qual a glicerina é separada da gordura ou do óleo vegetal. O processo gera dois produtos, ésteres (biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabões), que por fim, o óleo é separado da glicerina e filtrado.

O biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com o óleo diesel em qualquer proporção. Tem aplicação singular quando em mistura com o óleo diesel de baixíssimo teor de enxofre, porque confere a este, melhores características de lubricidade. É visto como uma alternativa excelente o uso dos ésteres em adição de 5 a 8% para reconstituir essa lubricidade.

No fluxograma da Figura 3 são descritos as principais etapas de fabricação do biodiesel.

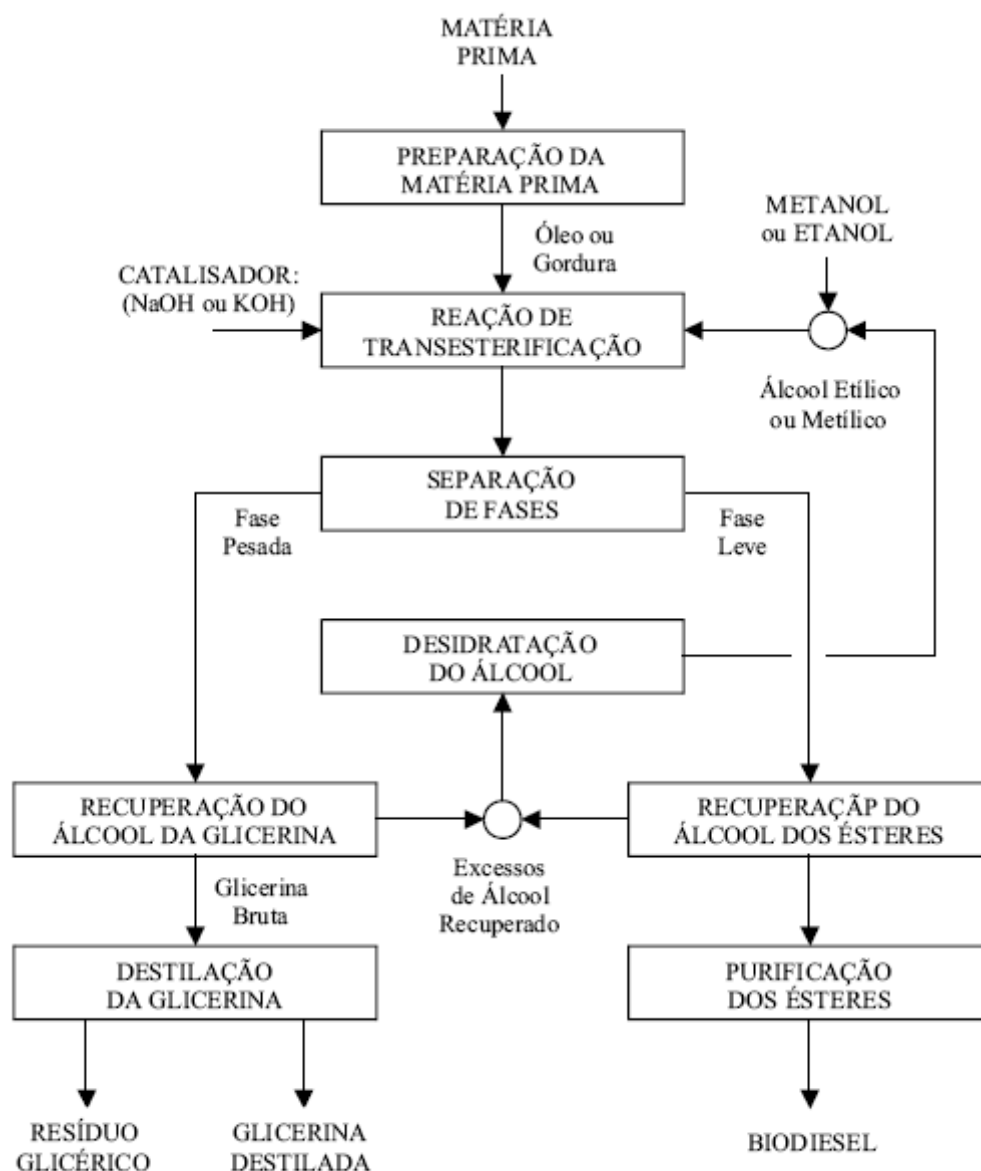


Figura 3: Fluxograma que representa o processo de produção do Biodiesel.

Os métodos equivalentes à preparação da matéria-prima para a sua transformação em biodiesel visam criar as melhores condições para a efetivação da reação de transesterificação, com a máxima taxa de conversão.

Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de umidade e de acidez. Isso é possível submetendo a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria graxa empregada como matéria-prima.

Capítulo IV

Materiais e Métodos

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada na elaboração do projeto conceitual para um sistema de tratamento e reuso da água produzida tem como princípio a caracterização da indústria geradora e da água produzida, bem como o volume disponível e a frequência de recebimento. Com estes dados, avaliaram-se as tecnologias mais usuais existentes de tratamento da água produzida que pudessem especificar a água. Assim, apresentam-se alguns processos que foram avaliados como possíveis candidatos aos métodos de tratamento.

4.1. Caracterização da empresa

A empresa está situada no município de Belém do Brejo do Cruz/PB, na rodovia BR/PB 321, possuindo a área de 12 ha (doze hectares) e com grande área de extensão disponível, como mostrado pela Figura 4.

A finalidade da CRIL é receber os resíduos, armazenar e tratar de maneira que possibilite às empresas produtoras de petróleo que descartam seus resíduos e se mantenham dentro da lei. O produto final do tratamento realizado atualmente na empresa é a água disposta em um tanque a espera da evaporação e o óleo, que foi separado devido à diferença de densidade, é vendido para as refinarias.

Os diques, um deles representado na Figura 5, que recebem a água produzida apresentam um formato trapezoidal dispostos no solo formando uma bacia de contenção. Estes são revestidos inteiramente por uma geomembrana de polietileno de alta densidade - PEAD, com espessura de 1,5 mm, com objetivo de isolar o solo para que não ocorra lixiviação e percolação de compostos tóxicos. Estes diques recebem, após este revestimento de PEAD, resíduos líquidos sendo classificamos como resíduos Classe I (água, óleo e contaminantes).

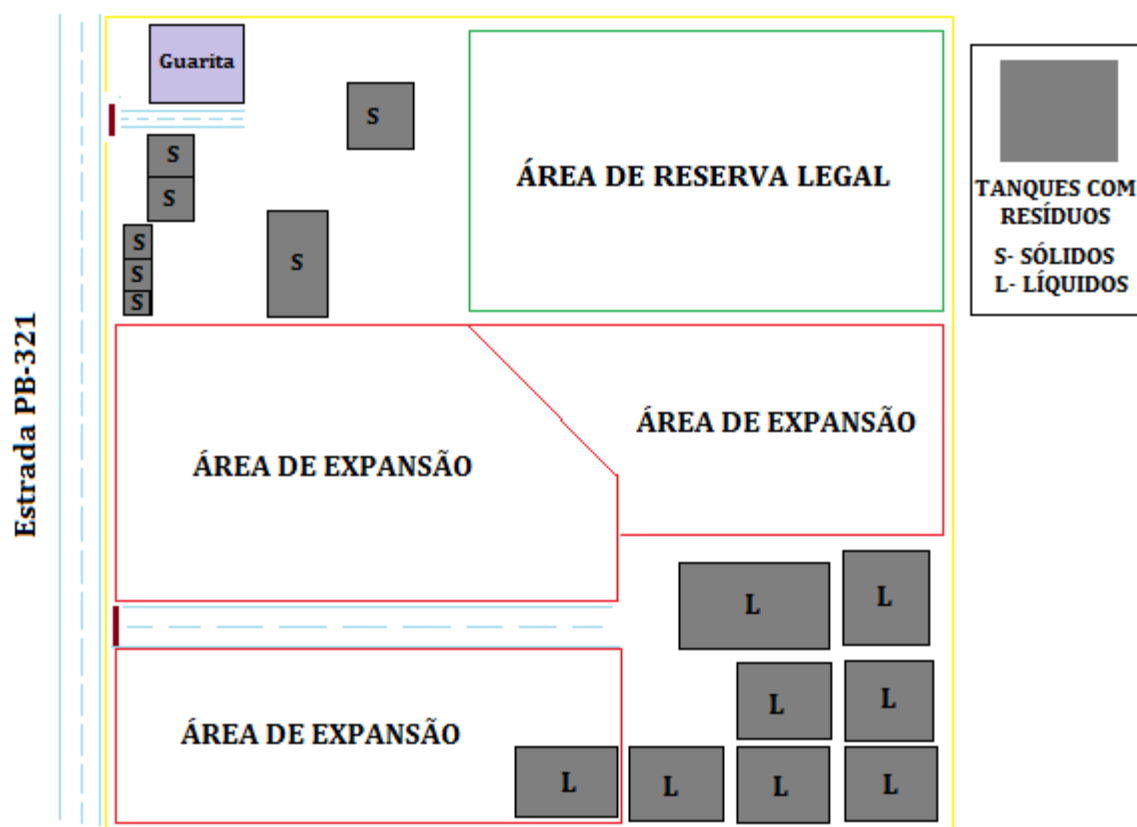


Figura 4: Planta baixa da empresa.

Figura 5: Dique definitivo para recebimento de resíduos líquidos com capacidade de 3600m³.

4.1.1. Sistema atual de descarte ou reuso

Os resíduos líquidos gerados em atividades de exploração e perfuração de poços de petróleo são coletados por um caminhão sugador e serão descarregados em uma carreta tanque para o transporte até o aterro. Por dia, o aterro recebe uma média 50 m³, ou 1500 m³ por mês.

Atualmente, a disposição da água produzida é feita em um dique de formato trapezoidal medindo 40 m x 20 m x 5 m. Após algumas horas ou dias, ocorre a separação da água e o óleo devido a diferença de densidade existente, ficando o óleo na superfície e a água na parte de baixo. Por causa do elevado índice de insolação e ventilação na região, a água será evaporada, restando o óleo que é vendido para as refinarias.

A água permanece no dique a espera do processo de evaporação. Porém, devido a grande demanda da empresa, as carretas chegam à empresa constantemente, e mais água produzida é disposta no dique, impossibilitando o processo de evaporação e deixando a água sem utilidade. Logo, com a falta de tratamento, a água não pode ser utilizada nem para o descarte e nem para o reuso.

A água produzida disposta no aterro tem em sua composição compostos orgânicos, inorgânicos e metais pesados que inviabilizam a sua utilização se não houver um tratamento de acordo com a legislação do CONAMA 357 para afins de irrigação.

A Tabela 3 apresenta os padrões exigidos para que a água possa ser reutilizada baseada no “V.M.P”, valores máximos permitidos, conforme a resolução 357 e 430 do CONAMA, em que o último faz referencia aos efluentes, que de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor se obedecerem as condições e padrões previstos neste artigo.

Tabela 3: Valores máximos permitidos dos parâmetros presentes na água para reuso em solo.

Parâmetros	V.M.P	Unidades
Alcalinidade Total (CaCO ₃)	-	mg/L
Aspecto	Límpido	-
Bicarbonatos (CaCO ₃)	-	mg/L
Condutividade	-	uS/cm
Cor	75	uH
Dureza Total (CaCO ₃)	500	mg/L
Odor	Não Objetável	-
pH	6,0 – 9,0	-
Sólidos Totais Dissolvidos	500	mg/L
Temperatura	-	°C
Turbidez	100	uT

A Tabela 4 apresenta os padrões exigidos pelo CONAMA.

Tabela 4: Valores máximos dos parâmetros inorgânicos presentes na água para reuso em solo.

PADRÕES – CONAMA 357	
Parâmetros Inorgânicos	Valor Máximo (mg/L)
Alumínio dissolvido	0,1
Arsênio total	0,01
Bário total	0,7
Berílio total	5,3
Boro	0,5
Cádmio total	0,005
Chumbo total	0,01
Cianeto livre	0,001
Cloreto total	250
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01
Cobre dissolvido	0,005
Cromo total	0,05
Ferro dissolvido	0,3
Fluoreto total	1,4
Fósforo total 0,124	0,124
Manganês total	0,1
Mercúrio total	0,0002
Níquel total	0,025
Nitrato	0,40
Nitrito	0,07
Nitrogênio amoniacal total	0,40
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,062
Prata total	0,005
Selênio total	0,01
Sulfato total	250
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado)	0,002
Zinco total	0,09

4.2. Caracterização da água produzida disposta

As Tabelas 5, 6 e 7 mostram as análises físico-químicas que se referem aos parâmetros orgânicos e inorgânicos presentes na água com traços de óleo do campo 1-UTC-03-RN, que estão dispostos no aterro industrial.

O método utilizado para análise foi o “*Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21^a ed. APHA, AWWA, WEF, 2005”.

Tabela 5: Ensaio referente ao agregado orgânico presente na água de produção.

Parâmetro	Resultados	Unidade
Óleos e Graxas (TOG)	<10,0	mg/L

Tabela 6: Ensaio referente aos parâmetros presentes na água de produção.

Parâmetros	Situação	Unidades
Alcalinidade Total (CaCO ₃)	290	mg/L
Aspecto	Turva	-
Bicarbonatos (CaCO ₃)	290	mg/L
Condutividade	32,36	uS/cm
Cor	153,0	uH
Dureza Total (CaCO ₃)	795,0	mg/L
Odor	Amoníaco	-
pH	8,16	-
Sólidos Totais Dissolvidos	15.220,0	mg/L
Temperatura	25,7	°C
Turbidez	3,77	uT

Tabela 7: Ensaio referente aos compostos inorgânicos presentes na água de produção.

Parâmetros	Resultados (mg/L)
Alumínio	0,05
Amônia	19,36
Arsênio	<0,010
Bário	94,5
Boro	3,77
Cádmio	<0,004
Cálcio	1.144
Chumbo	<0,009
Cianeto	<0,0150
Cloreto	>3.000
Cloro Residual	0,09
Cobre	0,59
Cromo	0,105
Estanho	<0,010
Ferro	0,078
Fluoreto	8,39
Magnésio	135
Manganês	0,068
Mercúrio	<0,0006
Níquel	<0,005
Nitrato	15,1
Nitrito	31,0
Nitrogênio Amoniacal	17,2
Potássio	62,0
Prata	<0,005
Selênio	<0,009
Sólidos Sedimentares	<0,300
Sulfato	25,0
Sulfeto	<0,009
Zinco	0,06

4.3. Especificações do destino

4.3.1. Solo

O destino esperado para a água tratada será a irrigação de plantas oleaginosas. A plantação ocorrerá na própria empresa, próximo a estação de tratamento da água produzida. A área que está disposta a receber a plantação possui 40.000 m².

Os solos mais presentes na região são os Bruno Não-Cálcicos e Latossolo Vermelho Amarelo Eutróficos.

- Bruno Não-Cálcico: fertilidade natural média a alta, textura arenosa/argilosa e média/argilosa, fase pedregosa, relevo suave ondulado, bem drenado, relativamente raso e muito susceptível a erosão;
- Latossolo Vermelho Amarelo Eutróficos: fertilidade baixa, textura média, fortemente drenado e relevo plano.

São solos normalmente de alta fertilidade natural, sendo as limitações ao uso agrícola decorrente da pouca profundidade, alta susceptibilidade à erosão, presença de cascalhos e até matações na sua superfície. Quando esta pedregosidade se intensifica, constitui-se em um pavimento desértico.

4.3.2. Utilidade econômica, social e ambiental

A precisão de armazenamento da água produzida aumenta a cada dia a demanda da empresa, surgindo a necessidade da construção de tanques de armazenamento e o uso de mais áreas de expansão. A construção de tanque requer um alto investimento com aluguel de equipamentos, mão-de-obra especializada e a compra da geomembrana. A idéia do reaproveitamento vem como uma alternativa para o uso da água que está disposta, sem nenhuma utilidade, aonde à medida que a água chega a empresa, ela passa pelo tratamento e, logo em seguida, irrigará as plantas oleaginosas. A escolha do cultivo surge como uma alternativa de reuso dessa água tratada e adequada, somado a facilidade de adaptação ao semiárido do Nordeste brasileiro, oferecendo uma opção econômica para a empresa.

A implementação do cultivo de plantas oleaginosas na região abre oportunidades para grandes benefícios econômicos e sociais, como alto índice de geração de empregos, aquecimento das economias regionais com o incremento da área de cultivo, valorização do homem do campo e demanda de mão de obra qualificada.

Ainda como benefício econômico, há o aumento da oferta dos derivados proteicos extraídos das oleaginosas, importante insumo para a indústria de alimentos e ração animal. Além disso, a biomassa atua como nutriente da terra, viabilizando o encadeamento do plantio de outras culturas. Também há forte impacto positivo de reversão no fluxo internacional de capitais, beneficiando diretamente o Balanço de Pagamentos, além da comercialização com o exterior dos certificados de redução de emissões de gases de efeito estufa.

Não se pode deixar de mencionar os ganhos ambientais, sejam eles advindos da redução direta das emissões de gás carbônico, como da fixação de carbono atmosférico pela fotossíntese, durante o crescimento das culturas que geram óleo.

4.4. Processos de tratamento x Tratamento adequado

A seleção de um método ou de um conjunto de métodos ocorrerá em função das características da água produzida (concentração de óleo e sólidos suspensos) e capacidade especificada desejada.

Como opção de processo de tratamento em “onshore”, tem-se:

- Separadores gravitacionais convencionais;
- Separadores gravitacionais de placa;
- Filtros;
- Flotadores;
- Membranas.

Entre esses processos, os que requerem elevadas áreas superficiais são os separadores gravitacionais convencionais e os de placa. Apenas os flotadores e os PSMs exigem produtos químicos.

Dentre esses métodos, os que possuem maior capacidade de remoção de óleo em diâmetro de gota (μm) são os separadores gravitacionais convencionais, em seguida os separadores de placa, os flotadores, os filtros e por fim, as membranas.

Para a seleção do processo de separação por membranas, é necessário saber o que é preciso retirar da água de acordo com seu reuso. A escolha do método mais adequado vai a partir da existência de íons monovalentes e sais dissolvidos.

Capítulo V

Resultados e Discussões

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são relacionados os métodos mais adequados para o tratamento da água disposta no aterro bem como a análise e seleção do sistema indicado para as características da água disposta e para a irrigação das plantas para o cultivo do biodiesel.

5.1. Água Produzida x Água Tratada para o Reaproveitamento

A água produzida atual e a água adequada para reuso podem ser confrontadas para o objetivo de reuso em solo. Assim, a Tabela 8 apresenta a comparação da composição da água produzida disponível no aterro com a composição da água que deve estar devidamente tratada para ser reutilizada.

Tabela 8: Comparação entre a água não tratada e as restrições para água tratada com reuso em solo.

Parâmetros	Composição Atual	Composição CONAMA
Alcalinidade Total (CaCO_3)	290 mg/L	-
Aspecto	Turva	Límpido
Bicarbonatos (CaCO_3)	290 mg/L	-
Condutividade	32,36 uS/cm	-
Cor	153,0 uH	75 uH
Dureza Total (CaCO_3)	795,0 mg/L	500 mg/L
Odor	Amoníaco	Não Objetável
pH	8,16	6,0 – 9,0
Sólidos Totais Dissolvidos	15.220,0 mg/L	500 mg/L
Temperatura	25,7°C	-
Turbidez	3,77 uT	100 uT

Tabela 9: Comparação dos compostos inorgânicos presentes na água não tratada e as restrições para água tratada com reuso em solo.

Parâmetro	Composição Atual	Composição CONAMA
Alumínio	0,05	0,1
Amônia	19,36	-
Arsênio	<0,01	0,01
Bário	94,5	0,7
Boro	3,77	0,5
Cádmio	<0,004	0,005
Cálcio	1.144	-
Chumbo	<0,009	0,01
Cianeto	<0,0150	0,001
Cloreto	>3.000	250
Cloro Residual	0,09	0,01
Cobre	0,59	0,005
Cromo	0,105	0,05
Estanho	<0,010	4,0
Ferro	0,078	0,3
Fluoreto	8,39	1,4
Magnésio	135	-
Manganês	0,068	0,1
Mercurio	<0,0006	0,0002
Níquel	<0,005	0,025
Nitrato	15,1	0,40
Nitrito	31,0	0,07
Nitrogênio Amoniacal	17,2	0,40
Potássio	62,0	-
Prata	<0,005	0,005
Selênio	<0,009	0,01
Sólidos Sedimentares	<0,300	1,0
Sulfato	25,0	250
Sulfeto	<0,009	0,002
Zinco	0,06	0,09

De acordo com a Tabela 8, pode-se observar que alguns elementos apresentam concentrações elevadas quando comparados com as concentrações exigidos pela CONAMA. A Tabela 10 mostra os elementos que devem ser eliminados ou reduzidos para que água se torne apropriada para o reuso adequado.

Tabela 10: Elementos que não estão de acordo com as concentrações exigidos pela CONAMA.

Bário	Boro	Cianeto	Cloreto
Cloro Residual	Cobre	Cromo	Fluoreto
Mercúrio	Nitrato	Nitrito	Nitrogênio Amoniacal

5.2. Contribuição para a escolha do método

A escolha do método adequado é em função das características dos efluentes, levando também em consideração alguns requisitos para que ocorra a instalação da estação de tratamento, deixando a água de acordo com as leis de reuso e, assim desenvolver a plantação. O bom planejamento é fundamental para evitar prejuízos a empresa.

Entre os requisitos que auxiliaram a escolha dos métodos estão:

- Área disponível para a construção da estação de tratamento: 6.000 m² (Figura 7);
- Área disponível para a plantação: 40.000 m² (Figura 7);
- Características da água disposta;
- A área da empresa não possui lençóis freáticos, evitando contaminações;
- A área é suficiente para a instalação do separador água/óleo;
- Apresenta energia e área disponível para a operação do flotador;
- O flotador a ar dissolvido é o método mais utilizado em campos terrestres e o mais eficaz no momento;
- O PSM é um método relativamente simples, energeticamente econômico, práticos e produz um efluente com boa qualidade;
- O processo de Osmose Inversa absorve os íons metálicos, os sais em solução e os íons monovalentes presentes na água produzida;

- O solo da região é adequado para a plantação de oleaginosas, especialmente, para o plantio da mamona.

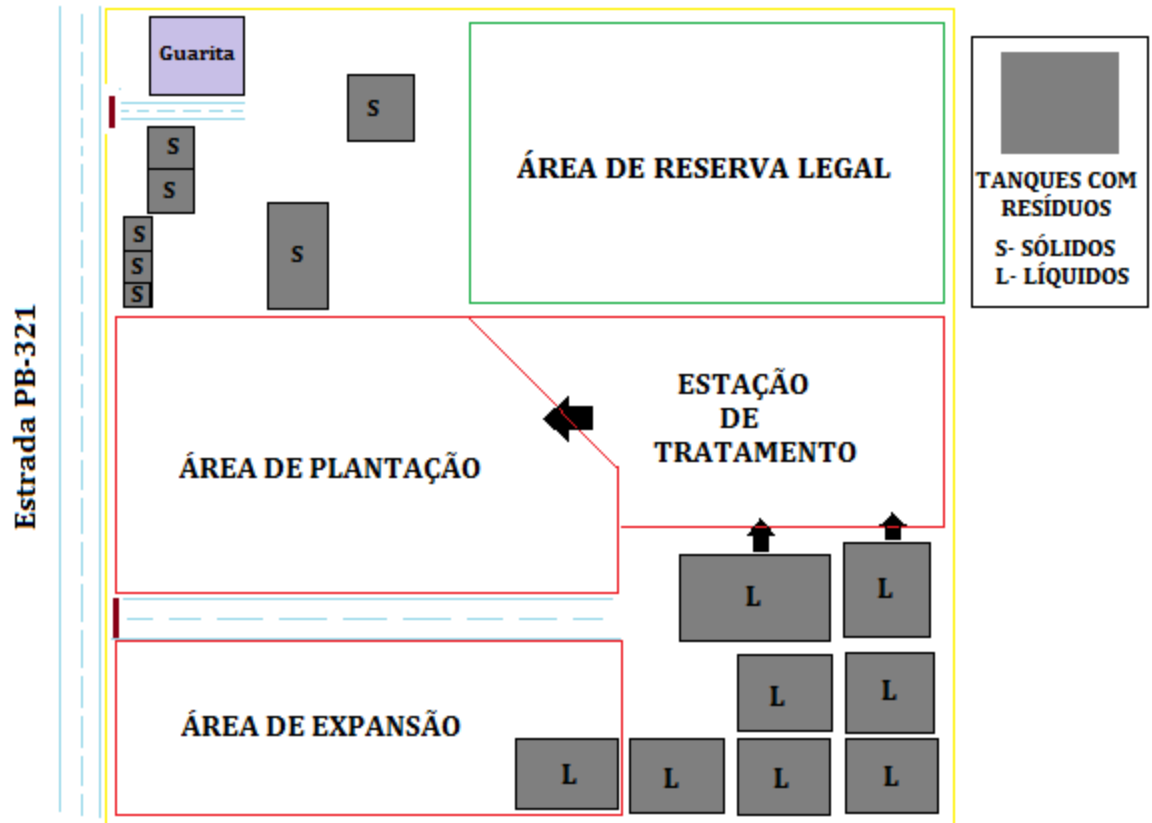


Figura 6: Planta baixa após a implementação do projeto.

5.3. Projeto do sistema de tratamento

Para atender as especificações do CONAMA e do local de destino, o sistema de tratamento deverá ser constituído, inicialmente, de um separador água-óleo como um pré-tratamento, em seguida um flotador, um filtro e por fim, um processo de separação por membranas, sendo a mais adequada, a osmose inversa devido a presença de sais em solução.

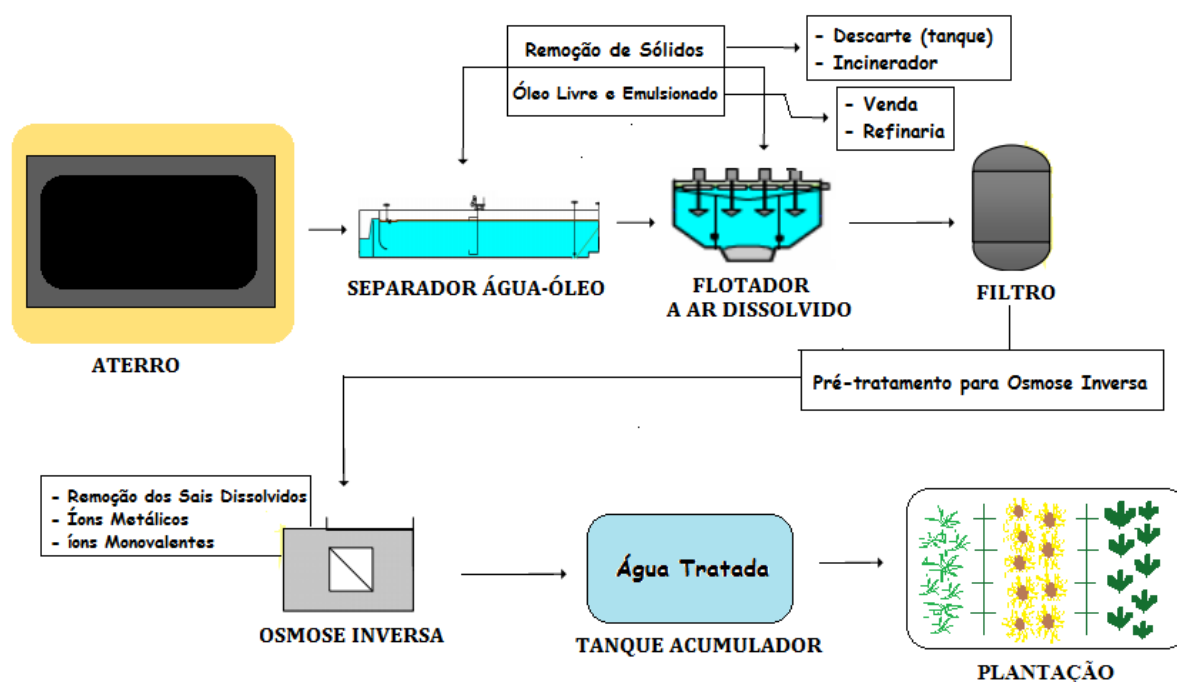


Figura 7: Sistema de tratamento de água produzida para o reúso em solo.

A água produzida disposta no aterro é enviada para o separador água-óleo, iniciando o tratamento. Nos separadores água-óleo serão removidos tanto o óleo livre como os sólidos em suspensão, porém o óleo emulsionado não é removido. Na saída do SAO, a água apresenta teores da ordem de 200 mg/L de óleo residual.

Em seguida, a água, livre da maior parcela de óleo, é enviada para o flotador a ar dissolvido cuja finalidade é reter os sólidos solúveis e óleo. Os flotadores irão reter uma grande quantidade de sólidos no lodo, reduzindo o volume de água descartada junto com o lodo e em relação à porcentagem da vazão total tratada na estação de tratamento.

O óleo livre proveniente do SAO e do flotador é vendido ou enviado para as refinarias, já os sólidos, vão para os tanques de resíduos sólidos ou vão direto para os incineradores.

O filtro é um pré-tratamento para o processo de osmose inversa. A água de alimentação na osmose inversa deve apresentar um baixo teor de sólidos para prevenir o entupimento das membranas. O filtro irá eliminar os sólidos em suspensão, moléculas orgânicas, cromatos, sulfetos e cloro, além de fornecer água praticamente isenta de moléculas inorgânicas de baixa massa molar como sódio, cálcio e magnésio.

Seguindo o processo, a água passa pela osmose inversa, na qual a sua passagem é forçada sob pressão através de uma membrana que os íons não podem atravessar. A membrana semipermeável composta de um material orgânico polimérico, como acetato de celulose ou triacetato de celulose, com uma camada superficial de cerca de 2 µm de

espessura, relativamente pouco porosa, quando comparada com o restante da estrutura. Como através dos poros só se passar água, o líquido que atravessa a membrana é água pura. Por outro lado, a solução contaminada torna-se com o tempo cada vez mais concentrados em sal (cloreto e o cloro residual) e metais dissolvidos (bário, boro, cobre e cromo).

A remoção dos cianetos é extremamente importante, pois esta substância, além de ser venenosa, pode dar origem ao gás cianídrico (HCN), que é altamente tóxico. O processo pode ocorrer através da oxidação com o cloro. A oxidação dos cianetos ocorre pela reação do cloro ou dos íons em meio alcalino, com a formação do gás carbônico e nitrogênio. Os metais após a oxidação dos cianetos tornam-se insolúveis na forma de hidróxidos. O tempo da reação é de aproximadamente 1 hora, para as duas etapas.

A remoção de nitratos e nitritos ocorre através da desnitrificação com a redução dos íons a gás nitrogênio.

Após a osmose inversa foi inserido no sistema de tratamento um tanque acumulador de água tratada para quando ocorrer um período de escassez ou quando houver o excesso de água. E por fim, a água será irrigada sobre a plantação de oleaginosas.

5.4. Destino da água tratada e suas especificações

O destino da água tratada será para a irrigação de plantas oleaginosas. Dentre elas à mamoneira se apresentou uma planta tolerante à seca, provavelmente devido ao seu sistema radicular bem desenvolvido, chegando a alcançar, nos tipos comerciais, até seis metros de profundidade. A falta de umidade no solo, mesmo na fase da maturação dos frutos, favorece a produção de sementes pouco pesadas e com baixo teor de óleo.

A plantação da mamoneira possui um espaçamento de 3,0 m x 1,0 m, aonde o ideal é que se tenha 3.333 plantas por hectare.

É aconselhável que o plantio seja realizado dentro do zoneamento logo no início das chuvas, porque mesmo que haja estiagem depois, a mamona tolera sem grandes prejuízos na produção.

5.5. Benefícios para a empresa

O sistema de tratamento é uma maneira de diminuir os custos com as construções de diques. Quando se fala em números, a empresa gasta em torno de 120.000,00 reais para construir uma célula de armazenagem. Apesar de que a estação de tratamento tenha um alto custo inicial, os investimentos que eram realizados quadrimestralmente, na construção de tanques, serão suspensos.

Segundo Silva Júnior e Perez (2010), a plantação de mamona tem um custo por unidade de R\$ 0,50 por ciclo de produção (180 dias) e um lucro mensal por hectare de R\$ 821,21.

A principal idéia da plantação de oleaginosas para a produção de biodiesel é a venda para a Petrobrás que está comercializando o óleo diesel com 5% de biodiesel, além de fornecer uma maior segurança de relação comercial .

Capítulo VI

Conclusões

6. CONCLUSÕES

Da água produzida analisada disposta no aterro industrial foi obtida as seguintes conclusões:

A água produzida que está disposta no aterro não pode ser reaproveitada para fins como irrigação, devido a sua composição atual.

Ao comparar a água produzida atual com a qualidade da água exigida pelo CONAMA 357, observou que os componentes como o bário, boro, cianeto, cloreto, cloro residual, cobre, cromo, fluoreto, mercúrio, nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal estão em quantidades acima do permitido, exigindo um sistema de tratamento adequado.

Os métodos mais apropriados para compor a estação de tratamento são: separador água-óleo, flotador a ar dissolvido, filtro e a osmose inversa. A escolha desses métodos ocorreu a partir da capacidade de cada um eliminar os compostos não permitidos pela legislação.

A estação de tratamento é uma maneira de suspender a construção de tanques de armazenagem e fazer com que a plantação de oleaginosas se torne um meio lucrativo, trazendo benefícios econômicos, sociais e ambientais.

Dentro das plantas oleaginosas, a mamoneira se destacou pela sua capacidade de adaptação ao semiárido do Nordeste brasileiro e a pela resistência à escassez de chuvas.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, R., ROBINSON, KEITH. Environmental Aspects of Produced Water Disposal. SPE 25549. 1993.

ANDRADE, V. T., Avaliação da Toxicidade de Água Produzida Tratada por Processo Evaporativo com a Finalidade de Reuso em Solo. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 357 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2005.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Resolução nº 393 de agosto de 2007. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 2007.

CENPES. Caracterização do Efluente da Plataforma de Curimã PCR-1. Relatório Técnico Parcial, 2005.

COELHO, D. K. Crescimento e Desenvolvimento da Mamoeira em Função da Irrigação com Águas Salinas e Matéria Orgânica. Campina Grande, UFCG, 2006.

FERNANDES JUNIOR, W. E. Projeto e Operação em Escala Semi-industrial de um Equipamento para Tratamento de Águas Produzidas na Indústria do Petróleo Utilizando Nova Tecnologia: Misturador-Decantador à Inversão de Fases. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

FONSECA, L. P., Estudo das Variáveis Operacionais do Processo de Separação, Petróleo-Água, Utilizando Flotação por Ar Dissolvido, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, 2010.

FRITZMANN, C., LÖWENBERG, J., WINTGENS, T. State-of-the Art of Reverse Osmosis Desalination, *Desalination*, v. 216, pp. 1-76, 2007.

HABERT, C.A., BORGES, C.P., NOBREGA, R., Processos de Separação por Membranas. Rio de Janeiro: E-papers, 2006.

GABARDO, I. T., Caracterização Química e Toxicológica da Água Produzida Descartada em Plataformas de Óleo e Gás na Costa Brasileira e seu Comportamento Dispersivo no Mar, Tese (Doutorado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2007.

LIMA, A.F. Caracterização e Estudo da Bioconversão da Matéria Orgânica Dissolvida em Efluentes da Petrobrás no Rio Grande do Norte. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1996.

MELO, M., SCHLUTER, H., FERREIRA, J. Advanced Performance Evaluation of a Reverse Osmosis Treatment for Oilfield Produced Water Aiming Reuse, *Desalination*, v. 250, pp. 1016-1018, 2010.

MOTTA, A. R. P., BORGES, C. P., KIPERSTOK, A., ESQUERRE, K. P. Tratamento de Água Produzida para Óleo por Membranas, *Engenharia Sanitária Ambiental*, v.18 n.1, 15-26, 2013.

OLIVEIRA, R. C G., OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de Contaminantes Tóxicos dos Efluentes Líquidos Oriundos da Produção de Petróleo no Mar. *Boletim Técnico: Petrobras*, Rio de Janeiro, 2000.

PETROBRAS. Missão técnica. Relatório Executivo Final, Ed. Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Mello (CENPES), 2008.

SALVADOR, A. A., RIBS C., MASO, L., PALHAREZ, S., Biodiesel: Aspectos Gerais e Produção Enzimática, *Engenharia Bioquímica*, UFSC, 2009.

SILVA, C. R. R. Água Produzida na Extração de Petróleo. 2000. Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria, Escola Politécnica, Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2000.

SILVA JÚNIOR, A. G., PEREZ, R. Desenvolvimento da Cadeia de Insumos do APL Biodiesel e Óleos Vegetais no Norte de Minas. Projeto Norte de Minas – Convênio SECTES/FUNARBE-UFV - Relatório Final, 2010.

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, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

STEWART, M., ARNOLD, K., Produced Water Treatment Field Manual. Part 1 - Produced Water Treating Systems, p. 1-134, 2011.

Thomas, J.E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Petrobras. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.