



**Maria Clara Kremer Faller**

**Aspectos da Utilização de Substância Húmica  
no Tratamento de Água de Produção**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientador: Eduardo de Albuquerque Brocchi  
Co-orientador: Raul Almeida Nunes

Rio de Janeiro  
Abril de 2006



**Maria Clara Kremer Faller**

**Aspectos da Utilização de Substância Húmica  
no Tratamento de Água de Produção**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Eduardo de Albuquerque Brocchi**

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

**Prof. Raul Almeida Nunes**

Co-orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

**Prof. José Marcus de Oliveira Godoy**

Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Olavo Barbosa Filho**

Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da  
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 20 de abril de 2006

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### **Maria Clara Kremer Faller**

Graduada em Engenharia Química pela PUC-Rio em 2002. Durante sua graduação, como bolsista de iniciação científica do CNPq, trabalhou com processamento químico de materiais no Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Em 2004, participou do XII International Meeting of IHSS como co-autora de dois artigos. Ingressou na Petrobras em 2004, onde cursou a especialização em Engenharia de Processamento de Petróleo. Atua desde 2005 na área de Combustíveis do CENPES.

#### Ficha Catalográfica

Faller, Maria Clara Kremer

Aspectos da utilização de substância húmica no tratamento de água de produção / Maria Clara Kremer Faller ; orientadores: Eduardo de Albuquerque Brocchi, Raul de Almeida Nunes. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2006.

85 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1. Ciência dos materiais – Teses. 2. Substâncias húmicas. 3. Água de produção. 4. Água produzida. 5. Bário. 6. Algas clorofíceas. 7. Tratamento de efluentes. I. Brocchi, Eduardo de Albuquerque. II. Nunes, Raul de Almeida. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Metalúrgica. IV. Título.

CDD: 669

Para meus grandes incentivadores:  
Meus maravilhosos pais, Newton e Maria Ester  
Minha incrível irmã, Ana Luísa  
Meu querido Marcio

## Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas e instituições que colaboraram para a realização deste trabalho, em especial:

Ao Prof. Dr. Eduardo de Albuquerque Brocchi, meu eterno orientador, pela amizade, incentivo e confiança sempre presentes.

Ao Prof. Dr. Raul Almeida Nunes pela inserção no mundo das substâncias húmicas e pela disponibilidade e carinho.

Ao Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho pelas valiosas contribuições para a versão final desta dissertação.

À CAPES pela bolsa de estudos a mim conferida.

À EPhAT Inc. e, especialmente, à Alexander Ivan Shulgin, pela parceria e compartilhamento de experiências.

À EMBRAPA Solos por disponibilizar seus laboratórios.

Ao pesquisador Dr. Vinicius de M. Benites por toda a ajuda prestada.

À PUC-Rio e, particularmente, ao Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia por essa segunda acolhida.

## Resumo

Faller, Maria Clara Kremer; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Nunes, Raul Almeida. **Aspectos da Utilização de Substância Húmica no Tratamento de Água de Produção**. Rio de Janeiro, 2006. 85p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Água de produção consiste de uma das principais preocupações ambientais relacionadas à produção de petróleo. Substâncias húmicas (SH) são naturalmente formadas durante a humificação de matéria orgânica por microorganismos, apresentando uma série de propriedades, dentre essas, a de captura de grande parte dos íons metálicos. O presente trabalho teve com o objetivo principal avaliar a viabilidade da utilização de SH no tratamento da água de produção, considerando a utilização de três diferentes compostos húmicos (HMC). Em relação ao tempo para a completa coagulação/floculação, observou-se uma variação em função da concentração utilizada, para todos os três casos de HMC. HMC-3 apresentou os menores intervalos de tempo, além de interface bem definida e sobrenadante final de aspecto límpido. Os resultados do teor de bário, após adição das HMC, mostram a redução do valor inicial em todos os casos, sendo que a maior redução para 4mL do HMC-1. Ensaio realizados com as algas detectaram tanto um aumento da clorofila quanto das áreas médias das algas na presença de água de produção, sendo este mais acentuado quando também da presença de HMC-3. Os resultados mostraram ser factível o uso de substâncias húmicas em tratamentos que envolvam uma etapa de coagulação/floculação e confirmam a capacidade das SH de reter espécies metálicas como o bário. Nos ensaios com algas, teve-se forte indicativo da contribuição positiva da presença da água de produção para seu crescimento, especialmente da água de produção com SH. Estes resultados reafirmam o grande potencial do uso das SH em tratamentos ambientais.

## Palavras-chave

Substâncias húmicas; água de produção; água produzida; bário; algas clorofíceas; tratamento de efluentes.

## Abstract

Faller, Maria Clara Kremer; Brocchi, Eduardo de Albuquerque; Nunes, Raul Almeida. **Aspects of the Utilization of Humic Substance in Produced Water Treatment.** Rio de Janeiro, 2006. 85p. MSc. Dissertation – Department of Materials Science and Metallurgy, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Produced water consists in one of the biggest environmental concerns related to oil production activities. Humic Substances (HS) are naturally formed during the humification organic residues by microorganisms and present several properties, amongst them, the ability to bind great part of the metal ions. The present work objectifies the avaluation the viability of the use of HS in the treatment of produced water, considering three different humic compounds (HMC-1, 2 e 3). In relation to the time for complete coagulation/floculation, a variation of the times as a function of the concentration of HS was observed, in all three cases. HMC-3 presented the shortest times, well defined interface and supernatant of clear aspect. The results of barium content, after HMC addition, clearly present the reduction of the initial values. The biggest reduction being obtained by 4 mL HMC-1. Tests algae detected an increase in the chlorophyll, as well as in the algae average areas, being this effect was even more accentuated in the presence of HMC-3. The results of the test show the possibility of HS use in treatments which involve a coagulation/floculation step nad confirm the HS capacity to bind metal species such as barium. The tests with algae strongly indicates the positive contribution of the presence of produced water to its growth, especially in the case of the produced water with HS. These results reaffirm the great potential of the use of HS in environmental treatments.

## Keywords

Humic substances; produced water; barium; algae; wastewater treatment.

## Sumário

1. Introdução.....	13
1.1. A indústria de petróleo <i>offshore</i> .....	13
1.2. Problemática ambiental e geração de efluentes.....	13
2. Revisão da Bibliografia e Legislação.....	15
2.1. Água de Produção.....	15
2.1.1. Conceituação e destinos.....	15
2.1.2. Composição.....	17
2.1.3. Problemática ambiental - Regulamentação CONAMA 20/86.....	21
2.1.4. Tratamentos atuais e novas propostas.....	24
2.2. Substâncias húmicas.....	25
2.2.1. Definição, origem e formação.....	25
2.2.2. Caracterização e estrutura.....	26
2.2.3. Rotas para a obtenção.....	29
2.2.4. Propriedades coloidais.....	31
2.2.5. Coagulação.....	33
2.2.6. Interação com metais.....	34
2.2.7. Características e possibilidades de aplicação.....	37
2.2.8. Utilização em tratamentos ambientais.....	38
2.3. Uso de vegetais no biomonitoramento.....	41
2.3.1. Algas como bioindicadores.....	42
3. Objetivos.....	44
4. Metodologia Experimental: Materiais e Métodos.....	45
4.1. Compostos húmicos.....	45
4.2. Suspensões de compostos húmicos.....	45
4.3. Amostra de água de produção.....	46
4.4. Ensaio de caracterização.....	46
4.4.1. Teores de umidade.....	46



4.4.2. Análise elementar (CHN).....	46
4.4.3. Tamanho de partícula: distribuições e diâmetros médios.....	47
4.5. Ensaio de tratabilidade.....	47
4.5.1. Ensaio de acompanhamento da coagulação/floculação.....	47
4.5.2. Ensaio para acompanhamento da concentração de bário.....	48
4.5.3. Ensaio para acompanhamento do comportamento de algas.....	49
 5. Resultados e Discussão.....	 52
5.1. Ensaio de caracterização.....	52
5.1.1. Teores de umidade.....	52
5.1.2. Análise elementar (CHN).....	52
5.1.3. Tamanho de partícula: distribuições e diâmetros médios.....	53
5.2. Ensaio de tratabilidade da água produzida.....	57
5.2.1. Ensaio de acompanhamento da coagulação/floculação.....	57
5.2.2. Ensaio para acompanhamento da concentração de bário.....	70
5.2.3. Ensaio para acompanhamento do comportamento de algas.....	73
 6. Conclusões.....	 78
 7. Referências Bibliográficas.....	 80

## Lista de figuras

Figura 1 – Modelos estruturais de ácido húmico e fúlvico segundo Stevenson e Buffle..	27
Figura 2 – Modelo de ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (Stevenson, 1994).....	27
Figura 3 – Esquema resumido das possíveis aplicações das substâncias húmicas em tratamentos ambientais.....	31
Figura 4 – Provetas de teste e inócuo.....	50
Figura 5 – Esquematização do arranjo no laboratório para incidência do laser e leitura de fluorescência.....	51
Figura 6 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-1..	54
Figura 7 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-2..	55
Figura 8 – Histograma e valores cumulativos de tamanho de partículas para o HMC-3..	56
Figura 9 – Ensaio realizado para 2 mL do composto HMC-1.....	58
Figura 10 – Ensaio realizado para 4 mL do composto HMC-1.....	60
Figura 11 – Ensaio realizado para 2mL do composto HMC-2.....	62
Figura 12 – Ensaio realizado para 4 mL do composto HMC-2.....	63
Figura 13 – Ensaio realizado para 1 mL do composto HMC-3.....	64
Figura 14 – Ensaio realizado para 2 mL do composto HMC-3.....	65
Figura 15 – Ensaio realizado para 4 mL do composto HMC-3.....	66
Figura 16 – Ensaio realizado para 6 mL do composto HMC-3.....	67
Figura 17 – Gráfico de volume percorrido por tempo de coagulação/floculação para HMC-3.....	68
Figura 18 – Gráfico de concentração de bário na água de produção após filtragem versus volume de compostos húmicos adicionados.....	71
Figura 19 – Variação da fluorescência das algas versus tempo em dias.....	74
Figura 20 – Seqüência de processamento de imagem obtida por microscopia óptica.....	75
Figura 21 – Histogramas das áreas das algas clorofíceas.....	76

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Concentrações médias de metais nas águas de produção descartadas no Mar do Norte pela Shell Expro e NAM em 1989, conforme adaptado de Jacobs et al (1992).....	18
Tabela 2 - Concentrações médias de diversas classes de compostos orgânicos e metais em água de produção das plataformas de produção Eugene Island e Lake Pelto, (valores em µg/L, exceto para salinidade), conforme adaptado de Neff et al (1992).....	19
Tabela 3 - Resumo de valores de literatura de cátion em águas de descarte (mg/L), conforme adaptado de Tibbetts et al (1992).....	20
Tabela 4 - Resultados de três amostras de água produzida da ETE-Cabiúnas (parte solúvel, em µg/L), conforme adaptado de Veguería (2002).....	21
Tabela 5 – Condições estabelecidas no artigo 34 da Resolução CONAMA 357/2005....	23
Tabela 6 – Composição elementar média de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de solos, conforme adaptado de Calderoni e Schnitzer (1984).....	28
Tabela 7 – Conteúdo de grupos oxigenados (meq/Kg) de ácidos húmicos e fúlvicos extraídos de diferentes tipos de solo, conforme adaptado de Stevenson (1994).....	29
Tabela 8 – Tamanho relativo de partículas, conforme adaptado de Stevenson (1994)...	31
Tabela 9 – Teores de umidade das substâncias húmicas.....	52
Tabela 10 – Resultados da análise elementar dos compostos húmicos.....	53
Tabela 11 – Diâmetros médios de partícula.....	57
Tabela 12 – Tempos aproximados para a obtenção de sobrenadantes claros nos ensaios de coagulação/floculação com HMC-1, HMC-2 e HMC-3.....	68
Tabela 13 – Resultados dos ensaios de acompanhamento da concentração de Ba.....	71

## Lista de siglas

AP	Água de Produção
Bpd	Barris por dia
CHN	Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNAPL	<i>Dense Non Aqueous Phase Liquid</i>
E&P	Exploração & Produção
EPhAT Ltd.	<i>Electrophysical and Acoustical Technologies Ltd.</i>
HA	<i>Humic Acid</i>
HPA	Hidrocarbonetos Poliaromáticos
HS	<i>Humic Substance</i>
IHSS	<i>International Humic Substance Society</i>
ICP-OES	<i>Inducted Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy</i>
LIF-LIDAR	<i>Laser Induced Fluorescence – Light Detection and Ranging</i>
PAH	<i>Polyaromatic Hydrocarbons</i>
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
SH	Substância Húmica