



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0800141-3 B1



(22) Data do Depósito: 13/02/2008

(45) Data de Concessão: 10/09/2019

(54) Título: MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

(51) Int.Cl.: C02F 3/34.

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): LEONARDO BRANTES BACELLAR MENDES; PAULO CESAR RODRIGUES CUNHA; MARCELO GONÇALVES MONTES D' OCA; PAULO CÉSAR ABREU; EDNEI GILBERTO PRIMEL.

(57) Resumo: MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO. Método que promove a melhoria da qualidade do efluente proveniente do processo de produção industrial de petróleo, usualmente denominado água de produção de petróleo. O presente método permite a redução da concentração de poluentes na água de produção de petróleo a ser tratada, mediante a remoção desses poluentes fazendo uso de culturas de microalgas que passaram por um processo de seleção natural e que estão naturalmente adaptadas ao ambiente hostil oferecido pela água de produção de petróleo.

MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a um método para promover a
5 melhoria da qualidade do efluente proveniente do processo de produção
industrial de petróleo, que é usualmente denominado água de produção de
petróleo. Mais especificamente, a presente invenção está relacionada a
um método que permite a redução da concentração de poluentes na água
de produção de petróleo mediante a remoção dos referidos poluentes
10 fazendo uso de culturas de microalgas naturalmente adaptadas ao
ambiente hostil oferecido pela água de produção de petróleo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O crescente interesse no estudo de microrganismos tais como,
microalgas, alguns fungos (leveduras, por exemplo) e bactérias, se devem
15 a essencial importância destes nos diversos segmentos da economia.

Nos últimos anos tem havido muito interesse no potencial
biotecnológico das microalgas, e muitos estudos a seu respeito vêm sendo
realizados em distintas áreas tais como: na nutrição; na saúde humana e
animal; na produção de energia; na obtenção de compostos de interesse
20 das indústrias alimentar, química e farmacêutica; e no tratamento de
águas residuais, para detoxificação biológica e remoção de metais
pesados, para mencionar algumas. (BOROWITZKA, 1993; CERTIK &
SHIMIZU, 1999; KIRK & BEHRENS, 1999; LEMAN, 1997; BRUNO, 2001;
GROBBELAAR, 2004; RICHMOND, 2004).

25 No caso específico da utilização das microalgas para a remoção de
poluentes; tais como, no tratamento de águas residuais de inúmeros
processos industriais, alguns compostos de interesse agrícola que são
removidos pelas microalgas passam a fazer parte da biomassa resultante,
e esta pode adicionalmente ser empregada como biofertilizante de solo no
30 âmbito da agricultura.

TÉCNICA RELACIONADA

Existem atualmente várias aplicações que utilizam microalgas para purificação de efluentes domésticos e industriais, que podem ser encontradas a partir da literatura científica internacional; dentre elas se
5 pode mencionar:

a) Microalgas utilizadas na purificação de esgoto doméstico.

É possível obter biomassa mista (microalgas e bactérias) crescendo em efluentes domésticos onde haja esgoto orgânico que atua como fonte de nutrientes para estes microorganismos. O efluente doméstico é
10 submetido à agitação e à incidência de luz solar, durante alguns dias, para que haja um desenvolvimento algal adequado.

Ao final deste processo, conhecido como tratamento secundário, o efluente é separado da biomassa mista já com baixa concentração de matéria orgânica e possuindo alto teor de oxigênio dissolvido. Microalgas
15 utilizadas para este processo incluem os gêneros ***Scenedesmus sp*** e ***Chlorella sp*** (Borowitzka , M & Borowitzka L. Micro-algal biotechnology, 1989).

b) Microalgas utilizadas na purificação de efluentes industriais.

Existem tratamentos de efluentes industriais (tratamento terciário)
20 com retirada de **CO₂** e outros compostos poluentes a partir de microalgas localizadas nos compartimentos de saída de poluentes atmosféricos das usinas geradoras de energia (p. ex. usinas termoeletricas).

Recentemente foram isoladas cianobactérias capazes de promover a retirada de **CO₂** presente em vapores industriais com temperaturas de
25 cerca de 50°C. Há tratamentos de efluentes industriais que utilizam a capacidade das microalgas executarem troca iônica para concentrar compostos metálicos em solução na água, separando a biomassa contaminada do efluente líquido já purificado ao final do processo. (Derner, R. B., Ohse, S., Villela, M, de Carvalho, S. M & Fett, R.. Ciência Rural, v 36
30 nº 6. dezembro 2006).

Metodologias convencionais de tratamento terciário sem abordagem biológica são citadas abaixo:

- Borbulhamento com gás (“stripping”).
- Troca iônica.
- 5 - Filtração por membranas.
- Adsorção em carvão ativado.
- Adsorção em zeólitos sintéticos.

Todavia, no âmbito da indústria petrolífera, existe uma necessidade quanto ao tratamento do efluente industrial proveniente da produção de petróleo, usualmente denominado água de produção de petróleo, cujo tratamento usualmente envolve a utilização de instalações adequadas e reagentes para a remoção de poluentes presentes, o que além dos custos operacionais inerentes, agrega ainda os custos dos insumos químicos necessários para o seu procedimento.

15 A presente invenção proporciona um método econômico e eficiente para a retirada de poluentes da água de produção de petróleo, além de representar um avanço nos procedimentos industriais quanto aos aspectos ambientais.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

20 A presente invenção compreende um método para retirada de poluentes da água de produção de petróleo mediante o crescimento de microalgas adaptadas a sobreviver neste tipo de efluente industrial.

A presente inovação é baseada na descoberta de que existem microalgas capazes de crescer e desenvolver sob condições severas -
 25 como aquelas existentes na água de produção de petróleo - que normalmente limitariam o crescimento de uma cultura de microalgas, onde tais condições severas se caracterizam pela presença neste tipo de efluente industrial, de compostos químicos de reconhecida toxicidade (por ex. sulfetos, fosfatos, amônia, hidrocarbonetos poliaromáticos).

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

30

A **Figura 1** é um gráfico que representa o decréscimo da concentração de amônia na água de produção de petróleo controle, contra o tempo (em dias). Comprova-se a bioassimilação da amônia pelas microalgas.

5 A **Figura 2** é um gráfico que representa o decréscimo da concentração de fosfato na água de produção de petróleo de entrada, contra o tempo (em dias).

As **Figuras 3, 4 e 5** correspondem a gráficos que representam o decréscimo da concentração de fosfato na água de produção de petróleo, contra o tempo (em dias), para as amostras contendo ***Cyanobium sp.***

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere ao isolamento de cepas de microalgas cujo desenvolvimento já tenha passado por um processo de seleção natural quanto ao ambiente em que se encontram, e que permite
15 desse modo a sua utilização para o tratamento da água de petróleo.

Ao final de um determinado período de crescimento dessas algas, é possível registrar o decréscimo de poluentes na água de produção, devido aos processos metabólicos algais (p.ex. fotossíntese), ocorrendo melhoria sensível na qualidade da água de produção de petróleo, em particular no
20 que se refere à sua toxidez.

Após a retirada da biomassa das microalgas presentes (através de processos de separação) a água de produção de petróleo assim tratada apresenta uma qualidade melhor sob o ponto de vista ambiental.

De um modo geral, o método da presente invenção compreende:

- 25 **a)** Isolamento e identificação de cepas de microalgas oriundas da região em estudo aptas a se desenvolverem na água de produção de petróleo existente;
- b)** Realização de bioensaios estáticos (testes de crescimento) em laboratório que comprovem um crescimento de microalgas em água
30 de produção de petróleo ou em misturas contendo meio de cultura

convencional e água de produção de petróleo; e

- c) Realização de análises químicas que comprovem a retirada de poluentes (p.ex. amônia e fosfato) presentes na água de produção de petróleo ao longo de um determinado intervalo de tempo.

5 Na presente invenção, nos estudos realizados na água de produção de petróleo, através do isolamento de cepas de microalgas (provenientes da região nordeste do Brasil) que já haviam sofrido um processo de seleção natural, foi possível obter taxas de crescimento específico para os gêneros ***Phormidium sp*** e ***Cyanobium sp*** da mesma ordem de grandeza
10 que aquelas obtidas em meio de cultura convencional, o que caracteriza um fato ainda não relatado de forma clara e objetiva na literatura científica internacional.

É importante ressaltar que o método apresentado pela presente invenção possui amplo espectro de aplicação, podendo ser utilizado para
15 outros gêneros de microalgas de adaptação (p.ex ***Pseudoanabaena sp*** , ***Amphora sp*** , ***Monoraphidium sp***, ***Chlorella sp***, entre outras) e para outras regiões onde a água de produção de petróleo se apresente com características distintas (p.ex. salinidade, temperatura, pH) daquela referenciada no presente documento.

20 Aqueles usualmente versados na técnica estarão aptos a conduzir estudos de adaptação dos diversos gêneros algais às características específicas do efluente a ser tratado, e realizar as alterações, adaptações e escolhas dos gêneros de microalgas mais convenientes ao tipo da água de produção de petróleo em questão.

25 **EXEMPLO REPRESENTATIVO**

Conforme mencionado anteriormente, os estudos realizados através do isolamento de cepas de microalgas (provenientes da região nordeste do Brasil), as quais passaram por um processo de seleção natural, possibilitou a obtenção de taxas de crescimento específico para os
30 gêneros ***Phormidium sp*** e ***Cyanobium sp***, na água de produção de

petróleo, que surpreendentemente se situaram na mesma ordem de grandeza daquelas obtidas em meio de cultura convencional, significando plena adaptação ao meio.

Isto permitiu remover da água de produção de petróleo, dentre
5 outros poluentes, compostos fosfatados e nitrogenados com reconhecida toxicidade (por ex., amônia), reduzindo suas concentrações até níveis considerados admissíveis pela atual legislação brasileira, ao final de alguns dias de tratamento.

A composição típica da referida água de produção de petróleo se
10 encontra descrita por Oliveira, R.C & Oliveira, M. C., 2000. Boletim técnico **PETROBRAS**. Rio de Janeiro 43(2) : 129 - 136.

Os dados contidos nas Tabelas 1 e 2 ilustram o decaimento da
concentração de amônia na água de produção de petróleo obtidos com a
utilização da técnica mencionada. Em ambos os experimentos, houve
15 crescimento das microalgas naqueles ambientes, o que sugere a adaptação dos referidos gêneros ao meio, como pode ser percebido através do acréscimo de biomassa seca conforme reportado também nas Tabelas 1 e 2.

Para a execução dos bioensaios a temperatura das culturas foi
20 mantida em 25°C e o fotoperíodo utilizado foi de 12 horas com intensidade luminosa de 170 $\mu\text{E}/\text{m}^2.\text{s}$ e 12 horas no escuro.

A **Tabela 1** abaixo mostra o resultado obtido com inoculação de ***Cyanobium sp*** no efluente água de produção de petróleo (concentração: 95% água de produção de petróleo + 5% meio de cultura H 2)

<u>TABELA 1</u>		
Concentração inicial de amônia no efluente (mg/L)	Concentração final de amônia no efluente após 9 dias (mg/L)	Remoção de amônia no efluente após 9 dias (%)
0,62	0,05	91,9
Aumento de biomassa seca de microalgas ao longo do experimento: 146 mg/L.		

A **Tabela 2** mostra o resultado obtido com inoculação de *Phormidium sp* no efluente água de produção de petróleo (concentração: 95% água de produção de petróleo + 5% meio de cultura H 2).

<u>TABELA 2</u>		
Concentração inicial de amônia no efluente (mg/L)	Concentração final de amônia no efluente após 9 dias (mg/L)	Remoção de amônia no efluente após 9 dias (%)
0,62	0,13	79,0
Aumento de biomassa seca de microalgas ao longo do experimento: 111 mg/L		

Atualmente, pela legislação brasileira vigente (Resolução **CONAMA** nº 357 de março de 2005), o limite máximo de concentração de nitrogênio amoniaco total aceitável para descarte nas zonas costeiras é de 0,40 mg/L em função da elevada toxicidade que este composto apresenta para os organismos marinhos. Desta forma pode-se observar que o crescimento das microalgas pode rebaixar a concentração de amônia na água de produção de petróleo a níveis significativamente mais baixos que os limites permitidos pela legislação brasileira vigente para lançamento de efluentes.

A fim de avaliar de modo complementar o comportamento das microalgas para tratamento avançado de efluentes industriais contendo altos teores de amônia, foram realizados bioensaios com água de produção de petróleo fortalecida com amônia adicionada de forma proposital em concentração muito acima (cerca de duas ordens de grandeza) daquela preconizada como limite máximo permitido pela legislação brasileira para descarte em ambientes de águas salinas.

Os dados obtidos estão representados no gráfico da Figura 1, que representa o decréscimo da concentração de amônia na água de produção de petróleo controle (água de produção de petróleo após a separação por flotação - **(UTPF-S)** - água de saída) fortalecida com amônia, em ensaio

sem adição de microalgas, e em ensaio para as amostra contendo **Phormidium sp** (concentração: 95% em volume de água de produção de petróleo + 5% em volume do meio de cultura H 2), e ensaio para amostra contendo **Cyanobium sp** (concentração: 95% em volume de água de produção de petróleo + 5% em volume do meio de cultura H 2).

Pelos resultados obtidos, pode-se observar que houve bioassimilação de amônia pelas microalgas. Este processo responde pela remoção de uma quantidade de amônia superior (acima de 110% maior) que aquela observada na amostra controle (**UTPF-S**) ao longo do mesmo intervalo de tempo (7 dias). Este fato é indicativo do enorme potencial das microalgas para aplicações tecnológicas desta natureza.

A fim de avaliar a possibilidade de utilizar microalgas para tratamento avançado de efluentes industriais contendo teores de fosfato acima daqueles admissíveis pela legislação brasileira para descarte em ambientes de águas salinas que é de 0,062 mg/L de fósforo livre para águas salinas classe I, foram realizados novos bioensaios, utilizando água de produção de petróleo contendo fosfato adicionado de forma proposital em concentrações muito acima (duas ordens de grandeza) do limite máximo permitido.

Os dados obtidos nesse experimento estão contidos na Tabela 3, que mostra o resultado obtido com inoculação de **Cyanobium sp** na água de produção de petróleo fortalecida com fosfato (concentração: 95% água de produção de petróleo + 5% meio de cultura H 2), e na Figura 2, que ilustra o decaimento da concentração de fosfato adicionado à água de produção de petróleo obtido com a utilização da técnica descrita com inoculação de **Cyanobium sp** na água de produção de petróleo, para amostra controle (água de produção de petróleo antes da separação por flotação - (**UTPF-E**) - água de entrada) e para as amostras contendo **Cyanobium sp** (concentração: 95% em volume de água de produção de petróleo + 5% em volume do meio de cultura H 2). Percebeu-se que houve

crescimento das microalgas através do acréscimo da concentração de clorofila no meio.

<u>TABELA 3</u>		
Concentração inicial de fosfato no efluente fortalecido (mg/L)	Concentração final de fosfato no efluente após 4 dias (mg/L)	Remoção de fosfato no efluente após 4 dias (%)
2,37	0,37	84,4
Aumento da concentração de Clorofila ao longo do experimento 282,4 µg/L.		

Foram realizados ensaios utilizando o gênero que mais bem se adaptou ao meio, empregando água de produção de petróleo de entrada (água de produção de petróleo antes da separação por flotação) e água de produção de petróleo de saída (água de produção de petróleo depois da separação por flotação) para as amostras contendo ***Cyanobium sp.***, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 4, 5 e 6 a seguir, e representados pelos gráficos das Figuras 3, 4 e 5.

10 A **Tabela 4** mostra a concentração de fosfato na água de produção de petróleo contendo meio de cultura H 2 (5% em volume) para ***Cyanobium sp.***

<u>TABELA 4</u>					
Concentração de fosfato (mg/L)	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Remoção de fosfato (%)
Água de entrada	0,17	0,15	0,15	0,15	11,8
Água de saída	0,17	0,16	0,15	0,13	23,6

A **Tabela 5** mostra a concentração de fosfato na água de produção de petróleo contendo meio de cultura H 2 (25% em volume) para

Cyanobium sp.

<u>TABELA 5</u>					
Concentração de fosfato (mg/L)	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Remoção de fosfato (%)
Água de entrada	1,12	1,08	0,2	0,15	86,6
Água de saída	1,03	0,59	0,23	0,15	85,4

A **Tabela 6** apresenta a concentração de fosfato na água de produção de petróleo contendo meio de cultura H 2 (50% em volume) para ***Cyanobium sp.***

<u>TABELA 6</u>					
Concentração de fosfato (mg/L)	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Remoção de fosfato (%)
Água de entrada	2,1	2,1	1,6	0,15	92,9
Água de saída	2,0	1,36	1,05	0,12	94,0

- 5 Pelos resultados observados nas Tabelas e evidenciados pelos respectivos gráficos das Figuras 3, 4 e 5, onde a Figura 3 representa o decréscimo da concentração de fosfato na água de produção de petróleo de entrada (água de produção de petróleo antes da separação por flotação) e água de produção de petróleo de saída (depois da separação por flotação - **(UTPF-S)** para as amostras contendo ***Cyanobium sp*** (concentração: 95% em volume de água de produção de petróleo + 5% em volume do meio de cultura H 2).
- 10

A **Figura 4** é um gráfico que representa o decréscimo da concentração de fosfato na água de produção de petróleo de entrada (água de produção de petróleo antes da separação por flotação) e água de produção de petróleo de saída (depois da separação por flotação **UTPF-S**) para as amostras contendo **Cyanobium sp** (concentração: 75% em volume de água de produção de petróleo + 25% em volume do meio de cultura H 2).

A **Figura 5** é um gráfico que representa o decréscimo da concentração de fosfato na água de produção de petróleo de entrada (água de produção de petróleo antes da separação por flotação **UTPF-E**) e água de produção de petróleo de saída (depois da separação por flotação) para as amostras contendo **Cyanobium sp** (concentração: 50% em volume de água de produção de petróleo + 50% em volume do meio de cultura H 2).

Pode-se notar que a adição de microalga do gênero **Cyanobium sp** provocou um efeito bastante expressivo no percentual de remoção de amônia e fosfato contidos na água de produção de petróleo, efeito esse que se torna mais acentuado à medida que se amplia o tempo de atuação dessa microalga, o que permite a sua utilização em um método para a remoção desses poluentes da água de produção petróleo de modo geral.

Os testes realizados para amônia e fosfato, aqui apresentados e considerados como poluentes contidos na água de produção de petróleo para fins da presente invenção, representam apenas um grupo de poluentes abordados pelos ensaios, que podem ser ampliados para outras espécies químicas de elementos ou de compostos poluentes.

É para ser entendido que ensaios específicos, tanto no contexto da adaptação das culturas algais aos meios específicos, bem como quanto às suas capacidades específicas de remoção de poluentes de relevância ao contexto da água de produção de petróleo em questão, podem ser ampliados e realizados por aqueles usualmente versados na técnica com o

objetivo de coletar os dados experimentais mais relevantes com relação ao rebaixamento dos níveis de poluentes desejados, os quais se acham abrangidos pelo alcance do espírito e escopo da presente invenção.

5 Todas as referências aqui mencionadas se inserem em suas totalidades, e embora a presente invenção tenha sido descrita em suas formas de realização preferidas e exemplos representativos, o conceito principal que norteia a presente invenção de utilização de microalgas para a remoção de poluentes de água de produção de petróleo se mantém preservado quanto ao seu caráter inovador, onde aqueles usualmente
10 versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo, se afastar da abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1- MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO, caracterizado por utilizar microalgas provenientes de culturas algais, que tenham passado por um processo de
5 seleção natural de adaptação ao ambiente oferecido pela referida água de produção de petróleo, onde as referidas microalgas são do gênero *Cyanobium sp* e *Phormidium sp*.

2- MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO, de acordo com a reivindicação 1,
10 **caracterizado por** adicionalmente as referidas microalgas serem do gênero *Pseudoanabaena sp*, *Amphora sp*, *Monoraphidium sp*, *Chlorella sp*.

3- MÉTODO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DE PETRÓLEO, de acordo com a reivindicação 1,
15 **caracterizado por** compreender as etapas de:

a) isolamento de cepas de microalgas nativas da água de produção de petróleo a ser tratada e identificação das cepas aptas a se desenvolverem nesta água de produção;

b) realização de bioensaios estáticos (testes de crescimento) em
20 laboratório que comprovem um crescimento de microalgas em água de produção de petróleo ou em misturas contendo meio de cultura convencional e água de produção de petróleo; e

c) realização de análises químicas que comprovem a retirada de poluentes de interesse presentes na água de produção de petróleo ao
25 longo de um determinado intervalo de tempo.

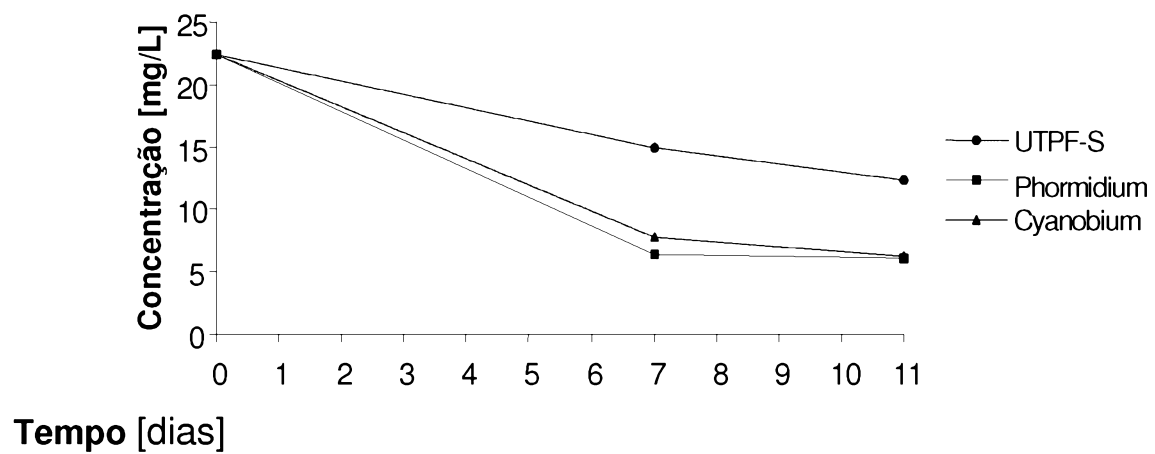


FIG. 1

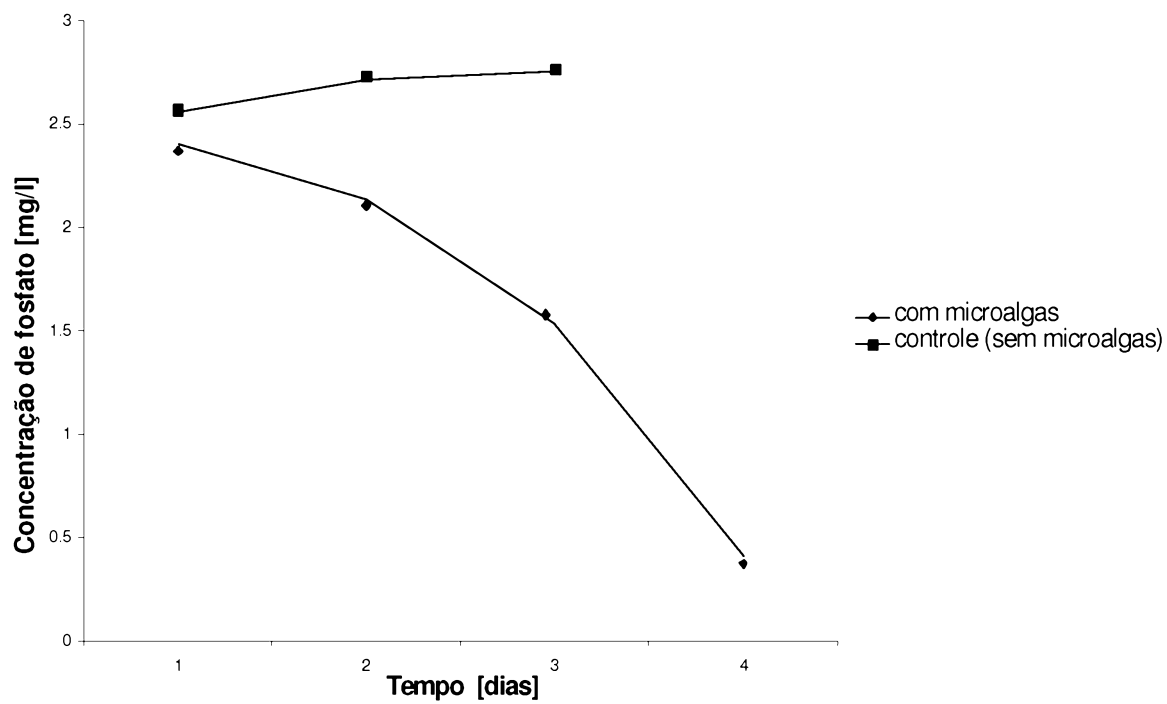


FIG. 2

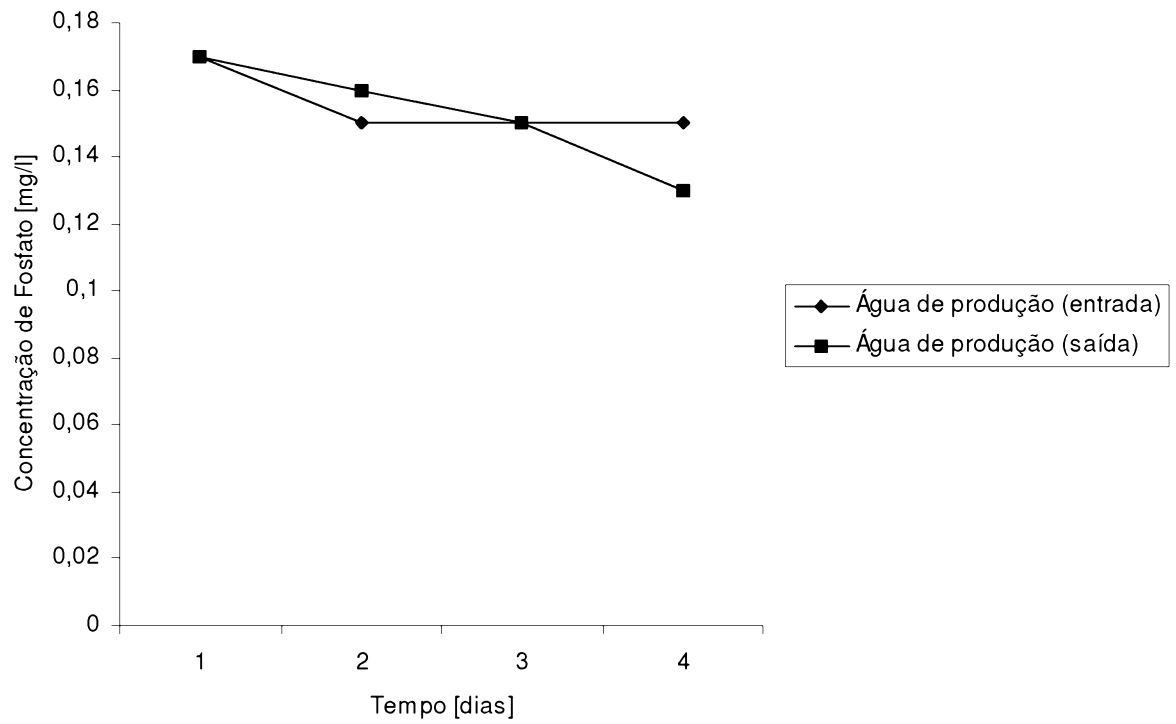


FIG. 3

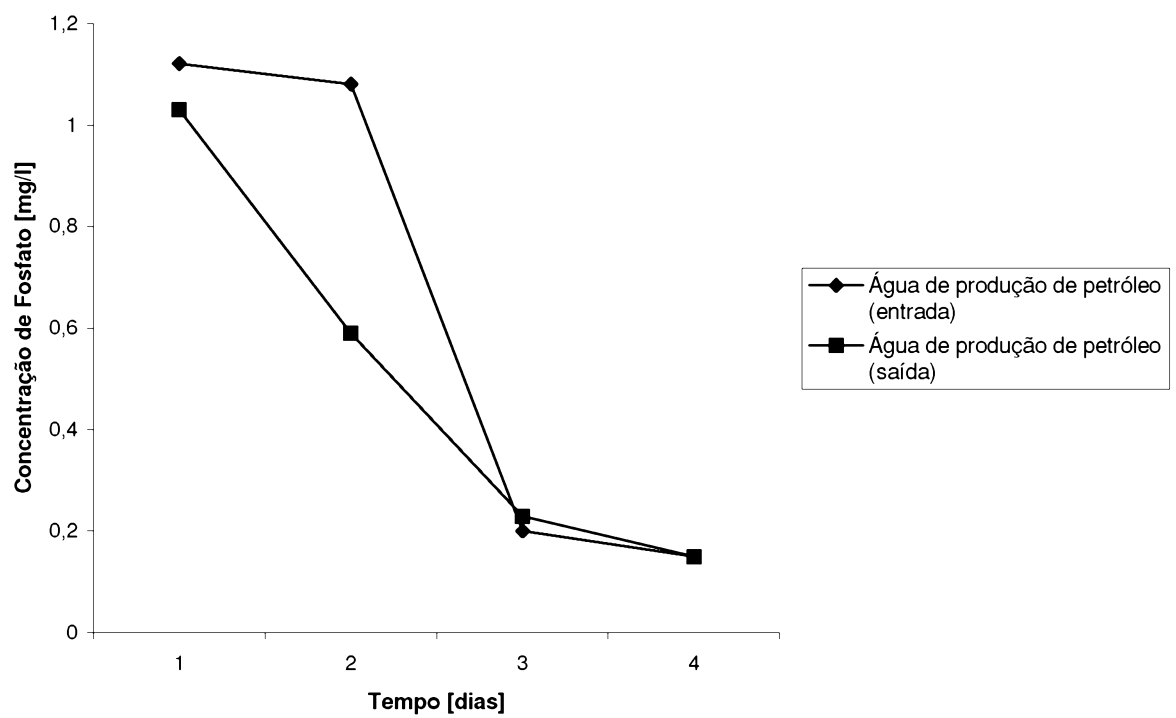


FIG. 4

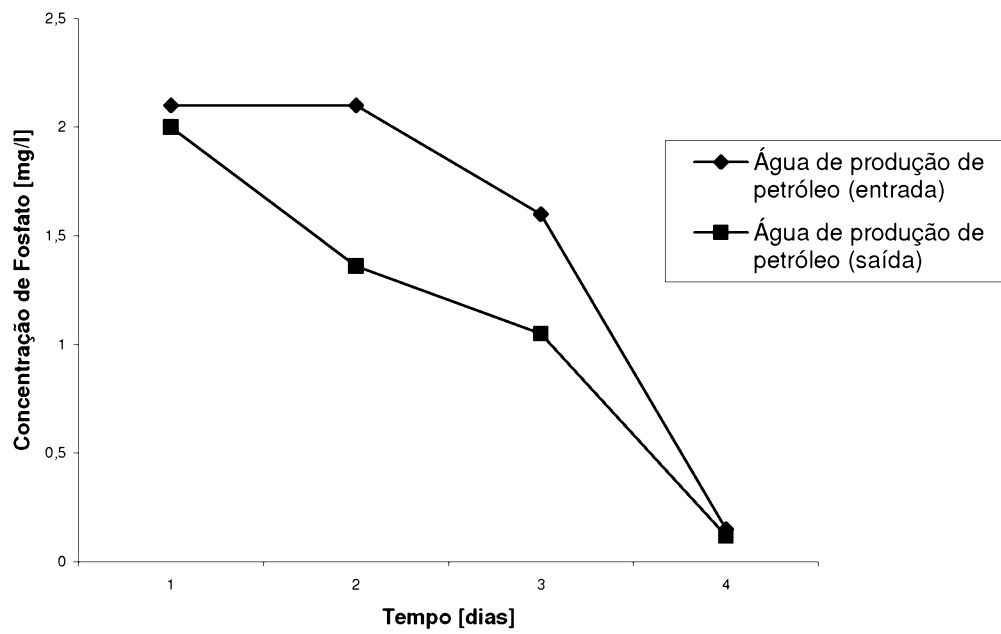


FIG. 5