

Fracionamento Geoquímico do Bário Proveniente de Resíduos de Perfuração de Poços de Petróleo

**Matheus Veloso Gomes^(1,2); Davi Alves Lopes^(1,2); Mateus Queiroz da Paixão^(1,2)
Marcio Osvaldo Lima Magalhães^(1,3); Yusimí Pérez López^(1,4); Nelson Moura Brasil do Amaral Sobrinho^(1,5)**

⁽¹⁾ Instituto de Agronomia, Departamento de Solo; Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, BR 465, Km 7, Seropédica, RJ, CEP 23890-000; ⁽²⁾ Discente do Curso de Graduação em Agronomia (matheus_formiga@yahoo.com.br), (davi.agr@hotmail.com); ⁽³⁾ Pós Doutorado do Curso de Pós Graduação em Agronomia – Ciência do Solo (marciomagalhaes@gmail.com); ⁽⁴⁾ Doutoranda do Curso de Pós Graduação em Agronomia – Ciência do Solo (yusitapl07@yahoo.es); ⁽⁵⁾ Professor Titular (nelmoura@ufrj.br).

RESUMO: Durante o processo de perfuração de poços de petróleo ocorre a geração de grandes quantidades de cascalho, sendo este contaminado ou revestido com fluido de perfuração, sendo o principal responsável pela viabilidade do processo de perfuração. A atividade petrolífera vem sendo cada vez mais alvo de assuntos ambientais, gerando muitos estudos que estão sendo realizados a fim de reduzir os impactos que o mesmo causa ao meio ambiente. Dentre os equipamentos utilizados no processamento do cascalho de perfuração, citam-se as peneiras vibratórias, os secadores e as centrífugas. Foram instalados ensaios em vasos, onde o solo recebeu a aplicação do resíduo de perfuração de poços de petróleo, equivalente a três doses de bário (300; 3000 e 6000 mg kg⁻¹) em duas umidades. Após um período de incubação, realizou-se o fracionamento geoquímico do resíduo de perfuração pelo método BCR modificado. Nos solos conduzidos sob condição de extrema redução, apresentaram um aumento significativo nos teores de bário na fração solúvel e uma diminuição nas frações mais estáveis.

Termos de indexação: Contaminação, biodisponibilidade e baritina.

INTRODUÇÃO

Com base no crescimento populacional existente, este favorece a intensificação em cadeia de bens e serviços e busca por produtos. Para as atividades relacionadas à exploração petrolífera, é gerado grandes volumes de resíduo, ocorrendo assim de maneira proporcional um aumento na poluição do meio ambiente, podendo ocasionar em grandes impactos ambientais. Durante a perfuração de poços de petróleo são gerados resíduos que possuem grande influência do fluido utilizado. Neste caso, trata-se de um fluido constituído, principalmente, por N-Parafina e por grande quantidade de baritina (sulfato de bário natural). O bário contido na baritina é relativamente imóvel e pouco biodisponível, devido à baixa solubilidade em

água (2,47 mg L⁻¹ a 25°C). Entretanto, a solubilidade do sulfato de bário é alterada em ambientes reduzidos (-200 mV). Logo, quando esses resíduos são aplicados em solos saturados, poderá favorecer a liberação para o ambiente do bário na sua forma mais tóxica (Ba⁺²) (USEPA, 2005), podendo causar a contaminação dos corpos d'água, como também a sua introdução na cadeia trófica (Phillips et al., 2001).

A inundação altera o equilíbrio dos elementos e dos compostos no solo, resultando em importantes mudanças químicas, físicas, biológicas e mineralógicas, das quais a mais significativa é, possivelmente, o decréscimo no potencial eletroquímico de elétrons ou potencial redox (Lima et al., 2005). Esse novo ambiente químico apresenta importância ecológica, pois a mudança no estado de oxirredução altera a mobilidade e a biodisponibilidade dos diferentes elementos presentes no solo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar, através do fracionamento geoquímico, as mudanças na solubilidade do bário presente no resíduo de perfuração, em condição de redução.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido em casa de vegetação no Departamento de Solos da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. O resíduo utilizado no experimento é proveniente de prospecção e perfuração de poços de petróleo. O material foi coletado do secador que é o primeiro equipamento utilizado na recuperação do fluido de perfuração. O solo utilizado foi um Gleissolo Háplico, coletado na profundidade de 0-20 cm, no município de Pinheiral situado na região do Médio Vale do Paraíba Fluminense, no sul do Estado do Rio de Janeiro.

As características físicas e químicas das amostras de terra foram determinadas, conforme EMBRAPA (1997) e são apresentadas na Tabela 1. Após a coleta, o solo utilizado no experimento foi

seco ao ar, destorroado peneirado em tamis de malha de 4,5 mm e homogeneizado.

Foi realizada a abertura em triplicata, de uma subamostra do solo em estudo, com água régia (ISO 11466, 1995) para quantificar a concentração pseudototal de bário.

Durante o período de incubação, foram determinados os valores de Eh, sendo que na primeira semana foi feito 2 horas após a inundação. A partir da segunda semana de incubação a determinação passou a ser realizada, semanalmente, até a estabilização do potencial redox necessário para que ocorresse a redução do sulfato a sulfeto, valores na faixa de -150 a -200 mV, para o solo saturado. Ao atingir os valores de potencial redox desejado (-150 a -200 mV), optou-se por aguardar mais 30 dias para garantir as condições para que todas as reações de redução ocorressem, e posteriormente, realizou-se o fracionamento geoquímico.

O método utilizado para o fracionamento geoquímico do bário foi através do recomendado pelo "European Communities Bureau of Reference" (BCR), utilizado por Sahuquillo et al. (1999). As frações geoquímicas foram definidas como: F1: Extraído com água deionizada (fração solúvel); F2: Extraído com cloreto de magnésio 1 mol L^{-1} (fração trocável); F3: Extraído com solução de ácido acético $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ (fração ácido solúvel); F4: Extraído com solução de cloridrato hidroxilamina $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (fração ligada aos óxidos de Fe e Mn); F5: Extraído com as soluções de peróxido de hidrogênio $8,8 \text{ mol L}^{-1}$ e acetato de amônio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (fração ligada a matéria orgânica) e F6: Extraído com água régia - Σ das frações anteriores (fração residual). Os teores de bário foram quantificados em aparelho Espectrômetro de Emissão por Plasma (ICP-OES).

O experimento foi conduzido em vasos onde foram incorporadas doses de bário, baseadas nos valores orientadores propostos pela resolução 420 CONAMA (2009) utilizando-se como fonte o resíduo de perfuração de poços de petróleo. Os tratamentos foram: Testemunha - substrato (solo) sem aplicação de resíduo; Dose 1 (300 mg kg^{-1}) - Valor de Investigação; Dose 2 (3000 mg kg^{-1}) - Dez vezes o Valor de Investigação; Dose 3 (6000 mg kg^{-1}) - Vinte vezes o Valor de Investigação. Os vasos receberam o volume de 4 dm^3 de solo com as respectivas doses, misturado manualmente em sacos plásticos. Foram mantidos sob duas condições de umidade: 70 % da capacidade de campo e saturação. Para garantir a saturação e a condição de redução, manteve-se uma lâmina de água de 7 cm na superfície do solo. Todas as unidades experimentais foram mantidas em condições de drenagem impedida e cobertas com papel alumínio para evitar

a perda de água por evaporação. Foram preparadas 24 unidades experimentais em delineamento experimental fatorial (4×2) composto por testemunha, 3 doses de resíduo de perfuração, 2 níveis de umidade e com três repetições.

Foram efetuadas as seguintes análises estatísticas: Teste de Lilliefors para verificação da normalidade, Teste de Cochran e Bartlett para verificar a homogeneidade das variâncias, análise de variância, teste de médias Tukey ao nível de 5% de probabilidade. Todas as análises estatísticas foram feitas por meio do Programa Estatístico SAEG Versão 9.0 (Fundação Arthur Bernardes na UFV, Viçosa-MG).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se que as unidades experimentais que se apresentavam a 70% da capacidade de campo apresentaram durante todo período de incubação valores de Eh em torno de 400 mV (Figura 1). Esses valores estão dentro da faixa considerada como solo oxidado.

O solo em condições de saturação e presença de lâmina apresentou uma queda acentuada nos valores de Eh na segunda semana após o alagamento e estabilizando a valores próximos de -200 mV, a partir da 6ª semana. Essas condições favorecem a redução de compostos dos solos, podendo reduzir a baritina que está presente no resíduo de perfuração de poços de petróleo (Lima, 2005).

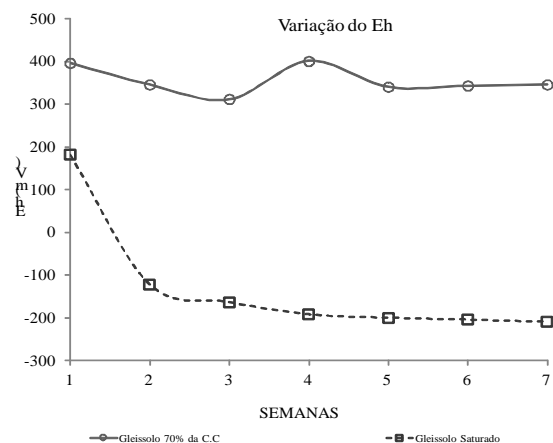


Figura 1. Valores de potencial de redox (Eh) do solo em dois teores de umidade em função do tempo após o alagamento.



Na Tabela 2 é apresentada a distribuição de bário nas diferentes frações geoquímicas em função das doses e do potencial redox.

Verificou-se aumento significativo nos valores de bário na fração F1 nos solos em condição de extrema redução (-200 mV). Esse comportamento foi observado em todas as unidades experimentais que receberam aplicação do resíduo. O incremento foi de 22,7 mg kg⁻¹ na testemunha, de 26,6 mg kg⁻¹ na dose 1, de 38,3 mg kg⁻¹ na dose 2 e de 75,2 mg kg⁻¹ na maior dose.

Para a fração que representa o bário associado a carbonatos (F3), somente na maior dose foi observado diferença significativa entre as diferentes condições de potencial redox. Nessa dose ocorreu o aumento na solubilidade do bário na condição de extrema redução, tendo um incremento de 14,9 mg kg⁻¹. Provavelmente, essa diferença ocorreu na maior dose, devido aos valores elevados de pH apresentados nesse tratamento que foram superiores a 7.

Na fração F4, nas unidades em que houve aplicação do resíduo, foi observada redução significativa nos teores de bário nos solos em condição de saturação. A redução apresentada nessa fração para a dose 1 foi de: 23,1 mg kg⁻¹; na dose 2 de 27,3 mg kg⁻¹ e na dose 3 de 27,2 mg kg⁻¹.

Na fração que representa o bário ligado a matéria orgânica e a sulfetos (F5) nenhuma das doses avaliadas apresentaram diferença significativa em função do potencial redox.

Os teores de bário na fração residual só apresentou diferença significativa em função do potencial redox na maior dose. A condição de saturação propiciou a redução das concentrações de bário nessa fração, que é a mais estável.

A diminuição nos teores de bário na fração ligada aos óxidos de ferro e manganês, além da fração residual, seguido do aumento na fração solúvel pode ser explicado devido as condições do solo em extrema redução, que propiciou a dissolução dos compostos formados por óxidos de ferro e manganês, ocorrendo, assim, diminuição dos sítios de ligação, como também da solubilização do sulfato de bário nessas condições. Essa diminuição dos sítios de ligação ocasionou a passagem do bário, principalmente, para a fase de maior solubilidade. Esses resultados evidenciam que essas condições podem tornar o bário disponível para ser absorvido pelas plantas e/ou passível de ser lixiviado. Magalhães et al., (2011)b estudando o efeito do potencial redox na solubilização de sulfato de bário, verificou que em solos que apresentam extrema redução, há uma passagem do bário das frações de maior estabilidade para as frações menos estáveis,

aumentando a mobilidade e biodisponibilidade desse elemento.

Em relação às diferentes doses de bário, verifica-se que com a aplicação do resíduo há um aumento significativo dos teores de bário extraídos em todas as frações, principalmente, em condições de solos em extrema redução.

CONCLUSÕES

A condição de redução propiciou o aumento dos teores de bário nas frações mais solúveis que foi acompanhado da diminuição nas formas mais estáveis.

AGRADECIMENTOS

A Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, ao CPGA-CS, a CAPES, CNPq, FAPUR e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. **Resolução CONAMA n. 420**, de 28 de dezembro de 2009. Brasília, 2009. 16 p.

EMBRAPA - **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Centro Nacional de Pesquisa Agropecuária de Solos** (Rio de Janeiro). 2ª ed. Rio de Janeiro, 1997, 212p.

ISO 11466 International Standard: Soil quality- **Extraction of trace elements soluble in aqua regia**, 1995. 24 p.

LIMA, E.N.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; KER, J.C. **Dinâmica da mobilização de elementos em solos da Amazônia submetidos à inundação**. Acta Amazônica, v. 35, p. 317 – 330. 2005

MAGALHÃES, M. O. L.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; ZONTA, E.; LIMA, L. S.; [PAIVA, F. S. D.](#) **Mobilidade de Bário em Solo Tratado com Sulfato de Bário Sob Condição de Oxidação e Redução**. Química Nova, v. 34, p. 1544-1549. 2011b.

PHILLIPS, E.J.P; LANDA, E.R; KRAEMER, T; ZIELINSKI, R. **Sulfate-reducing bacteria release barium and radium from naturally occurring radioactive material in oil-field barite**. Geomicrobiol. J., v. 18, p. 167-182. 2001.

Tabela 1. Características químicas e teor de argila do solo utilizado no experimento.

Na	Ca	Mg	K	H+Al	Al	S	T	V	m ¹	n ²	pH	C _{org}	Argila	Ba ³
				cmolc dm ⁻³						%		g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
0,03	3,2	2,0	0,01	4,5	0,2	5,2	9,72	54	3,9	0	5,8	10,7	596	223±4, 3

¹ Saturação por Al; ² Saturação por Na; ³ Média referente a 8 repetições, obtidos por extração com água-régia (ISO 11466) e quantificado por ICP-OS.

Tabela 2. Distribuição do bário (mg kg⁻¹) nas diferentes frações geoquímicas obtidas através de extração sequencial, em função da aplicação do resíduo gerado no secador e teor de umidade.

	Umidade	Testemunha	Dose 1	Dose 2	Dose 3	CV (%)
F1	70% C.C	0,5Bb	26,8Ab	28,2Ab	28,8Ab	17,1
	Saturado	23,2Ca	53,4Ba	66,5Ba	104,0Aa	
F2	70% C.C	27,5Ca	39,3Ca	74,4Ba	90,7Ab	9,4
	Saturado	15,8Cb	22,8Cb	73,5Ba	117,7Aa	
F3	70% C.C	17,7Da	43,2Ca	98,8Ba	117,8Ab	7,6
	Saturado	24,7Da	40,8Ca	97,5Ba	132,7Aa	
F4	70% C.C	6,0Da	36,5Ca	139,0Ba	186,5Aa	9,3
	Saturado	2,2Ca	13,5Cb	111,7Bb	159,3Ab	
F5	70% C.C	11,7Ca	14,7Ca	49,2Ba	105,3Aa	28,3
	Saturado	10,7Ca	13,2Ca	48,3Ba	92,3Aa	
F6	70% C.C	101,5Ba	54,2Ba	95,8Ba	5485,0Ab	3,8
	Saturado	84,2Ba	67,1Ba	116,7Ba	5331,4Aa	

F1- Fração solúvel; F2- Fração trocável; F3- Fração ligada a carbonato; F4- Fração ligada a óxido de ferro e manganês; F5- Fração ligada à matéria orgânica e a sulfetos; F6- Residual;

Médias seguidas de mesma letra (minúsculas na coluna e maiúscula na linha) não diferem significativamente pelo teste de Tukey a 5%.

Testemunha-sem aplicação de resíduo; Dose 1=300 mg kg⁻¹; Dose 2= 3000 mg kg⁻¹; Dose 3 = 6000 mg kg⁻¹.