

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CAPACIDADE DE CARGA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO DE PETRÓLEO

AUTORES:

Daniel Godoy Lima, Dennys Correia da Silva, Carolina Rayanne Barbosa de Araújo, Lucas Franklin de Lima, Afonso Avelino Dantas Neto e Tereza Neuma de Castro Dantas

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

CAPACIDADE DE CARGA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS PARA SOLUBILIZAÇÃO DE BORRA DE FLOTAÇÃO DE PETRÓLEO

Abstract

Oil industries, like any component of the economy sector, have their waste that when not managed and handled correctly brings both economic and social damage. Thus, flotation sock effluent treatment for oil extraction poses an important challenge when it comes to waste management. The petroleum sludge formed from this process is mainly composed of heavy metals, oils, fats, water and organic compounds. Therefore, the present work presents a treatment of flotation sludge by microemulsion systems, in order to compare the treatment capacity of two different systems – one with nonionic surfactant and one with anionic surfactant. The solubilization efficiency (SE) of flotation sludge (FS) was studied by the microemulsion system formed by OCS (saponified coconut oil) and Alkonat L90 as ionic (anionic) and nonionic surfactants, respectively, n-butanol as cosurfactant (C), aviation kerosene (AVK) as oil phase (OP) and distilled water as aqueous phase (AP). The load capacity phase used was the phase related to the highest volume of microemulsion (WIV) in the solubilization of sludge. After choosing compositions that used the highest amount of FA in the system (30% in both), with an MES/BF ratio always $\frac{1}{4}$, the solubilization efficiency after stirring for 1h at 40 ° C was tested. The system containing OCS presented FS= 74% and the system containing Alkonat L90 obtained FS = 79%. Finally, the only system that presented load capacity for 2 cycles was the microemulsion system with OCS surfactants (with FS = 27,79% in the second cycle). Thus, the system containing ionic surfactant presented higher overall solubilization yield for larger sludge volumes.

Introdução

A importância do petróleo é notória visto sua representatividade no consumo mundial de energia e, portanto, torna-se importante no quadro econômico mundial (International Energy Agency, 2016). Os setores industriais de petróleo se estendem, de forma geral, desde a exploração, desenvolvimento e produção, processamento de hidrocarbonetos, armazenamento, transporte e distribuição de forma que no decorrer dessas etapas seja comum a formação de uma grande variável de materiais (Jafarinejad e Jafarinejad, 2017), dentre os quais, os diferentes resíduos sólidos provenientes das refinarias que podem variar sua toxicidade desde compostos amenos à agressivos (Silva *et al.*, 2019; Viana *et al.*, 2015). Entre esses resíduos, a borra de flotação (BF) oriunda da estação de tratamento de efluentes – onde se utiliza um agente floculante para formação de complexos hidrofóbicos e a injeção de ar dissolvido para garantir essa separação (Silva *et al.*, 2019) – possui componentes perigosos similares aos do petróleo bruto utilizado no processo de refino (Mariano, 2001) e não podem ser negligenciados. Ou seja, é importante um tratamento eficiente desse resíduo, pois deliberar o seu descarte sem tratamento prévio pode promover severos impactos ambientais.

Uns dos métodos utilizados para solucionar essa problemática é o uso de microemulsões para solubilização da borra (Silva, 2011). Microemulsões são dispersões, termodinamicamente estáveis, homogêneas, de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), que se formam espontaneamente na presença de tensoativos – moléculas anfifílicas que possuem a capacidade de reduzir as tensões interfacial e superficial do sistema onde se encontram (Decio, 2012; H, Hidaka.; J, Zhai.; S, Suenaga.; E, Pelizzeti.; N, 1991; Mittal, 1979) – e, se necessário, é utilizado um cotensoativo para aumentar a eficiência funcional do tensoativos (Mitrinova, Tcholakova e Denkov, 2018). Os sistemas microemulsionados (SME) podem ser utilmente aplicados na extração de óleo através, por exemplo, da

desestabilização de emulsões (Castro Dantas, Dantas Neto e Ferreira Moura, 2001) e solubilização de frações de óleo (Dantas *et al.*, 2010; Silva, 2011).

Assim, este trabalho tem como objetivo otimizar a utilização de SME na solubilização borra de petróleo provenientes dos tanques de flotação como uma alternativa eficaz diante do problema do descarte desse resíduo, e além disso, estudar a capacidade de uma mesma quantidade de microemulsão solubilizar com eficiência significativa diferentes cargas de borra.

Metodologia

Inicialmente, para a preparação da microemulsão foi feito um estudo das regiões de Winsor (Winsor, 1968). Para isso, utilizou-se uma razão de matéria ativa C/T = 1. Razões menores não foram ideais devido a viscosidade do Alkonat – L90 e sua natureza visto que tensoativos não iônicos só conseguem se dispersar no meio com grandes quantidades de cotensoativo, que no caso, também pode causar interferência na fase orgânica do sistema devido sua parte apolar. Foi escolhido para tratamento a região de WIV (correspondente apenas a fase da microemulsão, isto é, um sistema macroscopicamente monofásico) pois, é a região que possui maior volume de microemulsão (Winsor, 1968). Diante disso, a metodologia utilizada para a construção de diagramas de fases envolve o preparo de uma mistura binária (tendo C+T como matéria ativa) e a titulação com um terceiro componente, avaliando-se os aspectos físicos da mistura após cada adição do titulante e a posterior formação das regiões de Winsor (Djordjevic *et al.*, 2004). A obtenção dos diagramas ternários foi feita em temperatura ambiente de 27°C.

Os componentes utilizados para formação da microemulsão foram o Alkonat L90 (Oxiten[®]) ou o Óleo de coco saponificado (OCS) – sintetizado em laboratório – como tensoativos (T) não-iônico e iônico, respectivamente; querosene de aviação como fase oleosa (FO) (PETROBRÁS), água destilada como fase aquosa (FA) e 1-butanol como cotensoativo (C) (Vetec[®]). Após adotar uma base de cálculo de 6g para o preparo da amostra de microemulsão, adicionou-se uma razão de 1g de borra para 4g de microemulsão e submeteu-se inicialmente o sistema a um tempo de agitação e aquecimento de 1 hora e 40°C (Silva *et al.*, 2019). Após o processo de solubilização, submeteu-se o sistema a filtração a vácuo – com o peso do papel de filtro (J.prolab[®] e 8µm) pesado previamente para calcular a massa de borra tratada, de acordo com a Equação (1), e, a eficiência de solubilização da borra, através da Equação (2).

$$M_{\text{Borra tratada}} = M_{\text{borra total}} - (M_{\text{papel de filtro sem sólido}} - M_{\text{papel de filtro com sólido}}) \quad (1)$$

$$[\text{ES}](\%) = \frac{M_{\text{Borra tratada}}}{M_{\text{borra total}}} \quad (2)$$

Feito isso, foram escolhidos 10 pontos no interior da região do Winsor IV do diagrama, determinando-os conforme os resultados de eficiência de solubilização (ES) aliado a quantidade de óleo mais viável dentre os pontos estudados na região do diagrama. Por fim, com a escolha do ponto ótimo de cada sistema, estudou-se a capacidade de carga da microemulsão nesses pontos. Tal estudo consiste em analisar qual a capacidade que um mesmo ponto tem em tratar a borra na proporção dada em diferentes ciclos. Para isso, foi repetida a metodologia mencionada para o cálculo do ES, mas, dessa vez, introduzindo uma massa adicional de BF na razão, da mesma forma, de 1g para 4g de microemulsão após o ciclo anterior de solubilização com a mesma quantidade de 6g de microemulsão inicial.

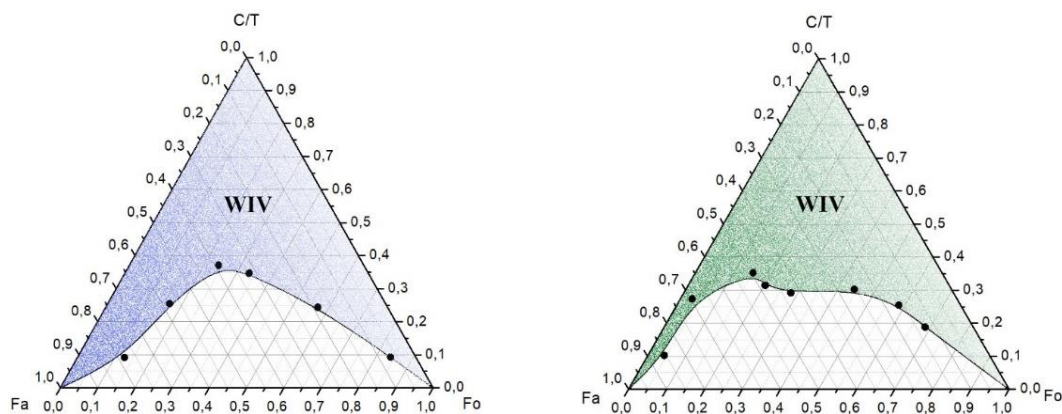
Com isso, foram analisados os números de ciclos de adição de BF para os dois SMEs escolhidos, bem como os respectivos dados de ES com objetivo de comparar a eficiência os sistemas propostos.

Resultados e Discussão

Após a construção do diagrama dos sistemas utilizando OCS e Alkonat L90, foram escolhidos 10 pontos em cada diagrama dentro da região de Winsor IV para que, dessa forma, fossem testados os dados de ES de cada ponto para escolha do sistema ótimo. A escolha dos pontos obedeceu ao critério de compor a região com maior quantidade de água e, por sua vez, menor quantidade de óleo – para não se tornar redundante o processo de solubilização, uma vez que utilizar quantidades significativas de óleo para o tratamento da borra configura o processo inviável no quesito sustentável e econômico.

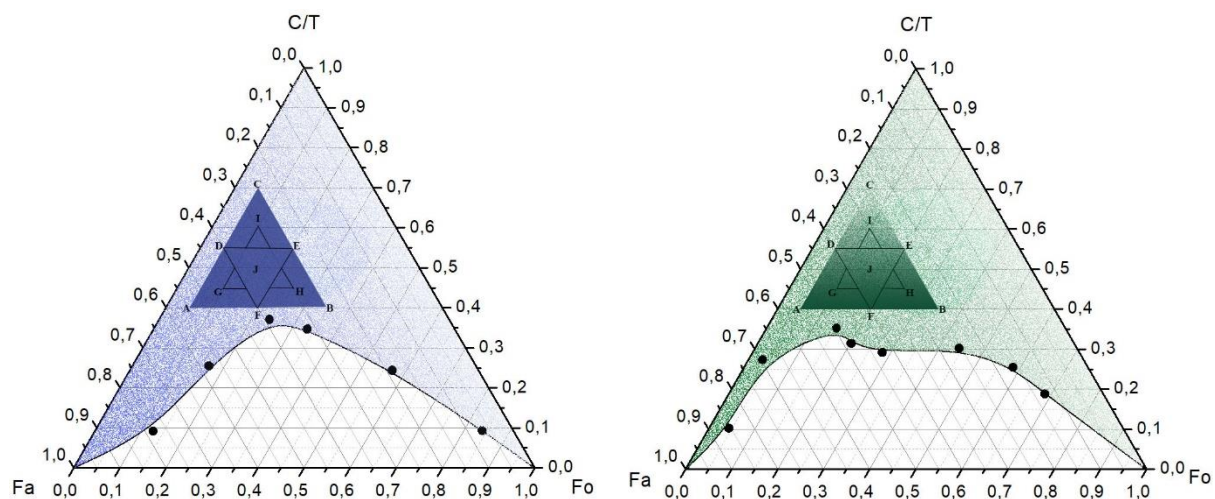
O SME contendo o tensoativos não-iônico Alkonat L90 foi denominado SME_A. E, da mesma forma, o SME_B foi a nomeação do sistema contendo tensoativos iônico OCS.

Figura 1 – Diagramas do SME_A e SME_B com as regiões de Winsor IV destacadas em azul e verde, respectivamente.



Fonte: Autor, 2019

Figura 2 – Diagramas com os pontos escolhidos para a análise do ponto ótimo de cada SME.



Fonte: Autor, 2019

Nota-se que a região dos 10 pontos escolhidos foi a mesma para ambos os SME, ou seja, a composição percentual dos constituintes foi a mesma. Na Tabela 2 observa-se as especificações dos pontos em relação a suas composições, codificações e os respectivos resultados de ES. A codificação

simula uma região isolada, portanto, mostra a composição conforme a variação de fase aquosa, oleosa e C/T da região selecionada.

Tabela 2 – Dados do ES de cada SME estudado.

Pontos	Codificação (Fa, Fo, C/T)	Composição (Fa, Fo, C/T) (%)	SME_A	SME_B
			Eficiência de solubilização (ES) (%)	
A	1, 0, 0	55, 5, 40	65,98	68,91
B	0, 1, 0	25, 35, 40	80,86	77,26
C	0, 0, 1	25, 5, 70	51,43	60,64
D	1/2, 0, 1/2	40, 5, 55	51,57	68,50
E	0, 1/2, 1/2	25, 20, 55	71,78	70,95
F	1/2, 1/2, 0	40, 20, 40	26,83	76,27
G	2/3, 1/6, 1/6	45, 10, 45	57,71	68,60
H	1/6, 2/3, 1/6	30, 25, 45	79,25	74,20
I	1/6, 1/6, 2/3	30, 10, 60	66,44	62,22
J	1/3, 1/3, 1/3	35, 15, 50	71,58	71,40

Fonte: Autor

Analisando os resultados apresentados na tabela 1, observa-se que o ponto ótimo, para ambos os sistemas, foi o ponto H, pois foi o que apresentou o maior valor de ES (70% ou mais), usando uma proporção de óleo menor que o ponto de máxima eficiência (B). Além disso, também foi observado, a princípio, que o SME_B tem uma eficiência significativa em relação ao SME_A quando se analisa o ponto com menor composição de fase C/T (ponto F).

A partir da escolha do ponto ótimo, realizou-se os testes de capacidade de carga cujos resultados encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados da capacidade de carga dos sistemas microemulsionados utilizados na solubilização da BF.

	SME_A	SME_B
	ES (%)	
1º Ciclo	77,84	75,39
2º Ciclo	-	27,79

Fonte: Autor

Observou-se, através dos resultados mostrados na tabela 2, que apenas o SME_B com o tensoativos OCS apresentou capacidade de carga além da proporção da BF inicial já que o sistema presente após filtração do primeiro ciclo não era viscoso. No entanto, no caso da SME_A a amostra após o primeiro ciclo não favoreceu à solubilização de mais um ciclo de adição de BF. Ou seja, a capacidade de carga com o Alkonat L90 não favoreceu o segundo ciclo por ser muito viscoso e acabou obstruindo os poros do papel de filtro – não permitindo a passagem efetiva. Já o OCS que possui um HBL (Balanço hidrofílico-lipofílico) muito mais elevado que o tensoativo do SME_A dissolveu melhor no meio aquoso permitindo a maior formação de micelas para captura do óleo, fazendo com que uma quantidade de filtrado passasse e fosse para um segundo ciclo de adição de carga.

Conclusões

A realização deste trabalho permite concluir que os sistemas de microemulsão utilizados na solubilização da Borra de Flotação (BF) apresentou nos pontos ótimos de solubilização da BF os percentuais de SME_A 79% e o SME_B 74%, cuja a composição de ambos foi de 30% fase aquosa, 25% fase oleosa e 45% fase C/T. Diante disso, o SME_B foi o sistema, com o tensoativos iônico, que apresentou maior rendimento geral de solubilização para volumes maiores de borra, pois suportou dois ciclos de solubilização com ES significativos.

Agradecimentos

Primeiramente, a minha gratidão ao CNPq que financiou parte desse trabalho e a UFRN por fornecer toda estrutura de pesquisa.

Referências Bibliográficas

SILVA, D. C.; SANTOS LUCAS, C. R.; MORAES JUVINIANO, H. B.; PAIVA DE ALENCAR MOURA, M. C.; CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102934, 1 fev. 2019.

DECIO, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2011.

DJORDJEVIC, L.; PRIMORAC, M.; STUPAR, M.; KRAJISNIK, D. Characterization of caprylocaproyl macrogolglycerides based microemulsion drug delivery vehicles for an amphiphilic drug. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 271, n. 1–2, p. 11–19, 1 mar. 2004.

HIDAKA, H.; ZHAI, J.; SUENAGA, S.; PELIZZETI, E. **Surfactants in Solution**. Springer US, 1991.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Electricity Statistics**. Disponível em: <<https://www.iea.org/statistics/electricity/>>. Acesso em: 15 jun. 2019.

JAFARINEJAD, S.; JAFARINEJAD, S. **Introduction to the Petroleum Industry**. Butterworth-Heinemann, 2017.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2001.

MITRINOVA, Z.; TCHOLAKOVA, S.; DENKOV, N. Control of surfactant solution rheology using medium-chain cosurfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 537, p. 173–184, 20 jan. 2018.

MITTAL, K. L. **Solution Chemistry of Surfactants**. 1. ed. Springer New York, 1979.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, E. F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, n. 2–4, p. 145–149, 29 dez. 2001.

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; ROSSI, C. G. F. T.; ARAÚJO GOMES, D. A.; GURGEL, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. **Energy & Fuels**, v. 24, n. 4, p. 2312–2319, 15 abr. 2010.

SILVA, D. C. **Tratamento por sistemas microemulsionados da borra gerada na flotação de água oleosa de petróleo**. 2018. 146f. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

VIANA, F. F.; CASTRO DANTAS, T. N.; ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS NETO, A. A.; SILVA, M. S. Aged oil sludge solubilization using new microemulsion systems: Design of experiments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 44–50, 1 out. 2015.

WINSOR, P. A. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure, and theoretical significance of liquid crystalline solutions. **Chemical Reviews**, v. 68, n. 1, p. 1–40, 1 fev. 1968.