

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



TÍTULO DO TRABALHO:

USO DE ÁGUA PRODUZIDA OLEOSA COMO FASE AQUOSA NA COMPOSIÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

AUTORES:

Dennys Correia da Silva¹, Gabriela Ribeiro de Medeiros², Carolina Rayanne Barbosa de Araújo², Afonso Avelino Dantas Neto¹, Tereza Neuma de Castro Dantas¹

INSTITUIÇÃO:

Doutorando PPGEQ UFRN¹, dennys.silva19@gmail.com, ¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro de Tecnologia - CT, UFRN, ²Departamento de Engenharia Química - DEQ, Centro de Tecnologia - CT, UFRN.

USO DE ÁGUA PRODUZIDA OLEOSA COMO FASE AQUOSA NA COMPOSIÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Abstract

During the extraction of petroleum an aqueous effluent, produced water (PW), is generated in large volume. Its volume exceeds hydrocarbon production and in addition to water contains chemicals and heavy metals. The chemical composition of PW varies according to a wide range of factors and depends mainly on the geological characteristics of the reservoir and may contain solid particles, dissolved organic materials and inorganic substances. Thus, the high content of harmful substances can make it difficult to discard, reuse and or re-inject. Microemulsions are thermodynamically stable systems with high interfacial area and the ability to solubilize polar and nonpolar substances. They are formed by two immiscible fluids, usually oil and water, stabilized by surfactant molecules, in combination or not with a co-active that may be a short chain alcohol. Microemulsions are currently used in many separation operations because of their ability to combine large quantities of two immiscible liquids into a single macroscopically homogeneous phase. In this context, new microemulsion systems (MES) were developed using PW as the aqueous phase to treat it and extracting the oil contained therein. The surfactants used in the systems were nonionic in common use in the oil industry. It was observed that systems within the Winsor II region (microemulsion and excess water) contemplate the purification of the PW, occurring the removal of oil by the upper microemulsion system. Up to 95% oil removal efficiencies were obtained, which purifies the effluent used and can be discarded in nature or reused. In addition, systems in the Winsor I (microemulsion with excess oil) regions were used and became an excellent alternative for PW oil recovery as much of the oil went to the upper phase of the system, separating water oil and generating a water-rich microemulsion phase.

Introdução

No processo de extração do petróleo uma das frações gerada é a água produzida (AP), que está presente nos reservatórios de óleo e gás natural, e é trazida à superfície junto com o petróleo. Sendo um efluente que apresenta um grande volume de produção (SILVA, 2000).

A água produzida é composta principalmente por compostos orgânicos (óleos e graxas), compostos inorgânicos (sais e metais), além dos resíduos de produtos químicos utilizados no processo de produção (FIGUEIREDO et al, 2014). Quando a AP possui um baixo teor de metais ($< 0,01$ mg/L) e um teor de óleo e graxas (TOG) na faixa de 100-150 mg/L ela pode ser classificada como água produzida oleosa (APO).

Gerenciar o destino da AP tem sido um grande desafio para as indústrias petrolíferas independente dos seus possíveis destinos: descarte, injeção ou reuso. Em todos os casos é necessário o tratamento da AP, visando evitar danos ao meio ambiente e às instalações de produção (MOTTA, 2013).

O tratamento da AP possui muitas tecnologias atuais que são difíceis de serem aplicadas devido ao alto custo de operação (SUDMALIS et al., 2018). Nesse sentido, o estudo de tensoativos e sistemas microemulsionados (SME) estão tendo destaque na sua utilização para produção, prospecção e tratamento de resíduos e efluentes, na indústria de petróleo (CARVALHO et al., 2019), já que possuem elevadas área interfacial e estabilidade, alto poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares e capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase macroscopicamente homogênea (DANTAS et al., 2018).

Os sistemas microemulsionados são termodinamicamente estáveis, formados por dois líquidos imiscíveis com um tensoativo em combinação ou não com um co-tensoativo (ROSANO; CLAUSSE, 1987). Além disso, a utilização de SME não gera resíduos que possam ser prejudiciais ao meio ambiente por consequência de sua aplicação.

Esse estudo apresenta a novidade de avaliar a aplicação de SME no tratamento de água produzida oleosa de petróleo (APO), oriunda da Bacia Potiguar (RN/Brasil), visando contribuir no tratamento de efluentes das indústrias de petróleo.

Metodologia

Foram escolhidos dois SME neste estudo, tendo os seguintes componentes: Fase Aquosa (FA): APO sintética; Fase Oleosa (FO): querosene de aviação; e Fase [C + T] com razão de matéria ativa C/T = 9. A região de Winsor II (SME-WII, microemulsão de óleo em água (O/A) em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso) (WINSOR, 1968) foi escolhida neste trabalho de modo a remover o óleo da APO. Foram usados os desemulsificantes comerciais Dissolvan 970 (Clariant) e Lipesa 1393 (Clariant); e como cotensoativo Álcool Isoamílico P.A. (2-pentanol) (Vetec, 98,5%).

O método de construção dos diagramas pseudoternários deste trabalho baseou-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas, envolvendo a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa C + T nas FA e FO (DANTAS et al., 2018). Os sistemas foram agitados e centrifugados de modo a separar a microemulsão carregada com óleo da APO tratada. A temperatura dos sistemas nesta primeira parte do experimento foi a ambiente (27°C), tempo de agitação e de centrifugação de 5 min cada e velocidade de centrifugação de 3000 rpm. Todos os ensaios foram realizados com pH 8,40.

De modo a quantificar o teor de óleo e graxas presente na APO tratada, foi realizado o procedimento de extração líquido-líquido. A amostra tratada teve a fase microemulsionada removida de sua parte superior e, em seguida, misturada com n-Hexano (Synth, 100%), na proporção mássica de 1g de n-Hexano para 2g de APO tratada, seguindo-se a agitação manual durante cerca de dois minutos. Com isso, formou-se uma fase superior orgânica formada por n-Hexano e o óleo restante presente na APO que não tinha sido removido pelo SME. Nessa fase orgânica, foi adicionado sulfato de sódio anidro (Sigma-Aldrich, ≥99.0%) para eliminar o restante de água que poderia estar presente (DA COSTA et al., 2016). TOG foi quantificado pela coleta de 2 mL de fase orgânica usando um analisador Infracal TOG/TPH HATR-T2 da Wilks Enterprise, onde mediu-se a absorbância no infravermelho das amostras. Repetições de pelo menos duas vezes em todas as medidas foram realizadas a fim de diminuir o erro estatístico. A eficiência de remoção de óleo das amostras tratadas (%E_R) foi calculada com base na Equação (1) (SILVA et al., 2015).

$$\%E_R = \frac{[TOG]_{APO} - [TOG]_n}{[TOG]_{APO}} \cdot 100 \quad (1)$$

onde: [TOG]_n é o teor de óleo e graxas da fase aquosa tratada do ensaio n, sendo n o número correspondente a cada ensaio (n = 1, 2, 3...); e [TOG]_{APO} é o teor de óleo e graxas da amostra de APO inicial ([TOG]_{APO} = 150 mg/L).

A %E_R foi avaliada aplicando um planejamento de misturas de Rede de Scheffe (SCHEFFE, 1963), sendo realizados 10 ensaios, em duplicata. As variáveis foram: Composição de FA (X_A) (g),

composição de FO (X_O) (g) e matéria ativa [C + T] (X_{CT}) (g). Foi escolhido o modelo cúbico especial para a leitura de dados.

O software StatSoft STATISTICA 7.0 foi utilizado para os cálculos estatísticos dos efeitos estimados, análise de variância e geração de superfícies de resposta. A significância das três variáveis, bem como de suas interações, foi avaliada pelo teste de hipótese (valor p) para um intervalo de confiança de 95%. Também foi realizado o cálculo do valor de R^2 , de acordo com a Eq. (2), para determinar a eficiência dos modelos propostos de acordo com a variação dos dados.

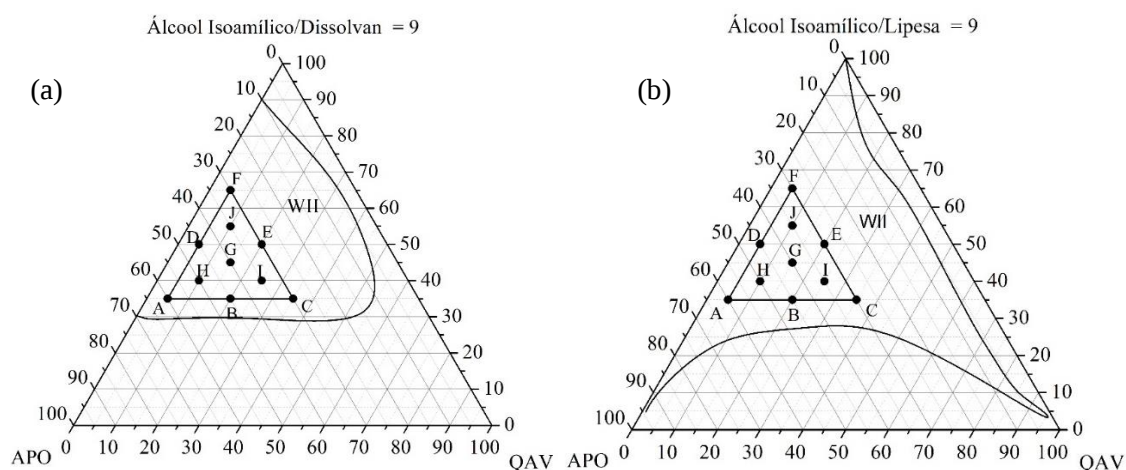
$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^n (y_k^* - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (2)$$

onde y representa os valores experimentais, y^* representa os valores calculados, k é a média dos valores experimentais e n é o número de valores experimentais.

Resultados e Discussão

Os SMEs estão representados nos diagramas pseudoternários com as regiões de SME-WII em destaque, conforme Figura 1. Na Figura 1 apresenta-se a rede Scheffe utilizada para avaliar a remoção de óleo da APO em todos os sistemas de microemulsão investigados neste trabalho. Os pontos A a J representam as diferentes composições de frações mássicas das fases de microemulsão para obtenção dos sistemas de SME-WII. A área de varredura de cada planejamento contemplou o mais próximo possível a esquerda da região de SME-WII, de modo a utilizar mais APO nos ensaios.

Figura 1. Representação esquemática das regiões de WII e dos pontos experimentais (Scheffe net) para os sistemas contendo (a) Dissolvan e (b) Lipesa.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Os resultados mostrados na Tabela 1, após o tratamento estatístico, forneceram um modelo significativo que representa o comportamento de cada sistema nas regiões de microemulsão estudadas. Foram obtidas boas porcentagens de remoção de óleo para todos os sistemas, com destaque para os ensaios de maior proporção de APO (ponto A), apresentando valores de $\%E_R$ de 81,935% para o SME contendo Dissolvan e 98,276% para o SME contendo Lipesa.

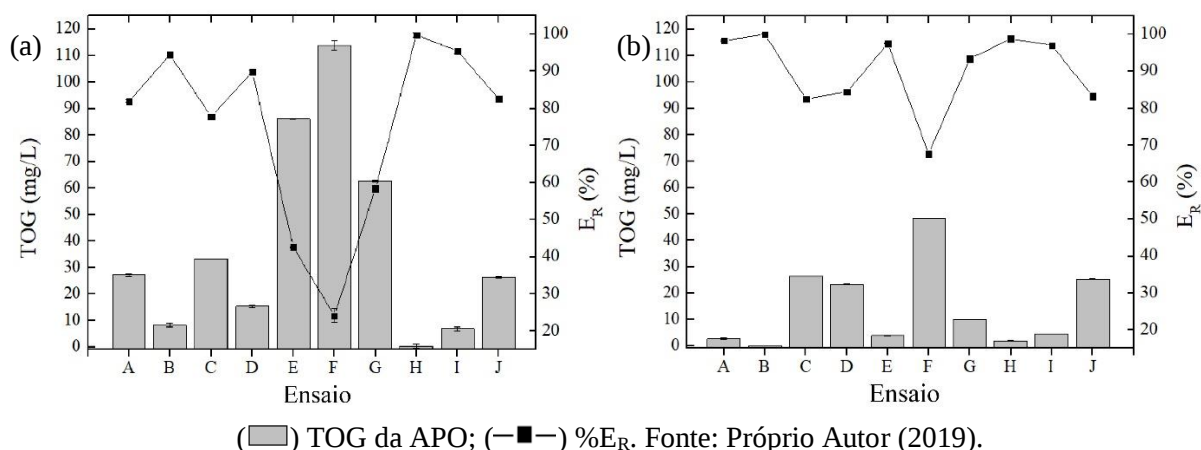
Tabela 1. Teor de óleo e graxas (TOG) da APO tratada e da eficiência de extração de óleo ($\%E_R$) nos ensaios de mistura da rede de Scheffe.

Ensaio	X_A (%)	X_O (%)	$X_{C/T}$ (%)	Dissolvan			Lipesa		
				TOG* (mg/L)	E_R * (%)	σ	TOG* (mg/L)	E_R * (%)	σ
A	60	5	35	27,096	81,935	0,587	2,584	98,276	0,391
B	45	20	35	8,297	94,468	1,077	0,001	99,999	0,000
C	30	35	35	33,328	77,780	0,000	26,265	82,489	0,000
D	45	5	50	15,256	89,829	0,783	23,357	84,428	0,195
E	30	20	50	86,092	42,605	0,195	3,727	97,515	0,097
F	30	5	65	113,824	24,117	0,643	48,493	67,671	0,000
G	40	15	45	62,514	58,323	0,489	9,948	93,367	0,029
H	50	10	40	0,299	99,800	0,979	1,753	98,830	0,195
I	35	25	40	6,739	95,507	0,979	4,454	97,030	0,195
J	35	10	55	26,162	82,558	0,489	25,123	83,251	0,293

*Significam as duplicatas. X_A : fase aquosa, X_O : fase orgânica, $X_{C/T}$: matéria ativa [C + T], TOG: teor de óleo e graxas, E_R : eficiência de remoção de óleo, e σ : desvio padrão. Fonte: Próprio Autor (2019).

A Figura 2 mostra o TOG de cada amostra obtida nos ensaios do planejamento estatístico com suas respectivas eficiências de remoção ($\%E_R$). Nota-se que, tanto para o sistema contendo Dissolvan (Figura 2a) quanto para o sistema contendo Lipesa (Figura 2b), o ensaio F apresentou a menor eficiência de remoção. Isso acontece por esse ser um ponto de maior concentração de matéria ativa [C + T] em relação aos demais. O excesso de matéria ativa faz com que esta migre para a fase aquosa, principalmente a concentração de tensoativos que possuem gotículas de óleo ligadas à sua parte apolar, ficando disperso no meio. Nota-se também que os ensaios com maior teor de fase aquosa (APO) forneceram os melhores rendimentos de extração nos dois sistemas (pontos A, B e H), o que corresponde a um bom resultado, pois se aumenta o volume de água tratada. De um modo geral, os sistemas contendo Lipesa foram mais eficazes que os contendo Dissolvan, uma vez que o Dissolvan possui um caráter hidrofílico maior, ficando uma boa quantidade dispersa na fase aquosa.

Figura 2. TOG (mg/L) e E_R (%) dos ensaios do planejamento estatístico Rede de Scheffe para os sistemas contendo (a) Dissolvan e (b) Lipesa.



A análise estatística forneceu o melhor modelo de extração do óleo para cada sistema, usando um valor de confiança no nível de 95%. As Equações (4) e (5) apresentam os modelos que representam o comportamento de cada sistema nas regiões de microemulsão estudadas utilizando os tensoativos Dissolvan e Lipesa, respectivamente. As variáveis significativas estão em destaque.

$$E_R (\%) = 84,414X_{FA} + 96,318X_{FO} + 81,909X_{C/T} + 15,165X_{FA}X_{FO} - 135,798X_{FA}X_{C/T} - 236,075X_{FO}X_{C/T} + 966,018X_{FA}X_{FO}X_{C/T} \quad (4)$$

$$E_R (\%) = 98,306X_{FA} + 102,857X_{FO} + 81,224X_{C/T} - 56,422X_{FA}X_{FO} + 26,065X_{FA}X_{C/T} - 94,455X_{FO}X_{C/T} + 417,596X_{FA}X_{FO}X_{C/T} \quad (5)$$

Na Tabela 2 apresenta-se o ajuste estatístico ANOVA, e observa-se que foi encontrado valor F acima de 1 para os dois sistemas, indicando que os modelos são estatisticamente significantes e os pontos experimentais são adequadamente descritos pelos modelos. Todos os coeficientes selecionados, com exceção do coeficiente de $X_{FA}X_{FO}$ para o sistema contendo Dissolvan, foram estatisticamente significantes no nível de confiança de 95%, obtendo-se valores de $R^2 = 0,90$ para o SME contendo Dissolvan e $R^2 = 0,92$ para o SME contendo Lipesa.

Tabela 2. ANOVA para o ajuste do modelo cúbico especial.

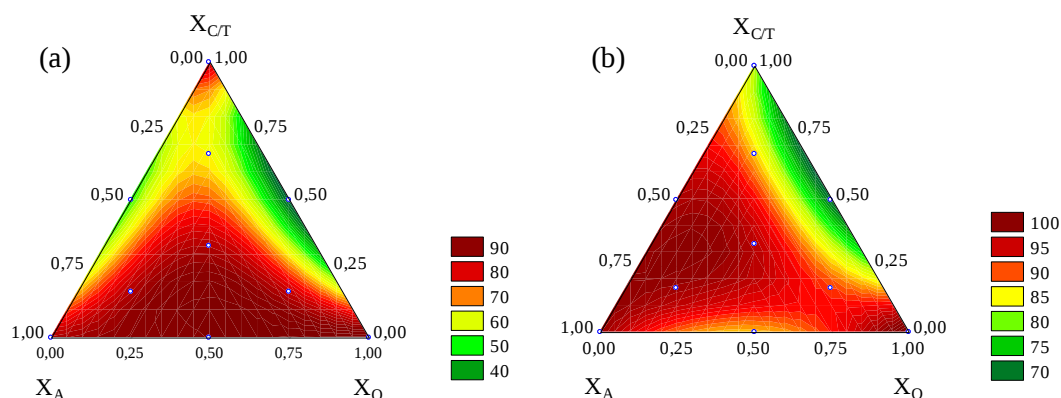
Dissolvan + Álcool Isoamílico + querosene + APO				
	Soma quadrática (SQ)	Graus de liberdade	Média quadrática (MQ)	F
Modelo	8023,93	6	1337,32	5,24
Resíduo	3313,86	13	254,91	
Falta de ajuste	3302,32	3	1100,72	
Erro puro	11,54	10	1,15	
Total	11337,79	19	R² =	0,90
Lipesa + Álcool Isoamílico + querosene + APO				
	Soma quadrática	Graus de	Média quadrática	F

	(SQ)	liberdade	(MQ)	
Modelo	1874,642	6	312,440	27,338
Resíduo	148,575	13	11,428	
Falta de ajuste	148,200	3	49,399	
Erro puro	0,375	10	0,037	
Total	2023,216	19	R² =	0,92

Fonte: Próprio Autor (2019).

Para cada modelo foram gerados os diagramas de isoresposta específicos, analisados e apresentados na Figura 3, onde as regiões de máxima eficiência de remoção de óleo dentro de cada diagrama podem ser visualizadas. Observa-se na Figura 3 os melhores pontos de remoção de óleo, sistemas de composição ricos em fase aquosa (APO). O sistema contendo Lipesa apresentou ainda mais destaque por conter uma maior área de varredura com pontos de $E_R = 100\%$, e com isso, tendo uma maior variedade de pontos neste valor de remoção. Em ambos os sistemas, houve uma boa varredura de área de modo a obter-se ensaios com $E_R > 90\%$. Diante disso, em ambos os sistemas, pode-se escolher como ponto ótimo o ponto A, de modo a serem avaliadas outras condições que visem a melhorar o fenômeno da extração e por ser o ponto que utiliza um maior volume de APO em relação aos demais.

Figura 3. Diagramas representando as áreas de domínio da rede Scheffe para a eficiência de extração de óleo (% E_R) para os sistemas contendo (a) Dissolvan e (b) Lipesa.



Fonte: Próprio Autor (2019).

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho concluiu-se que todos os sistemas apresentaram uma extração de óleo da APO com faixas de remoção de óleo de 80-100%. Os sistemas com maior quantidade de água produzida oleosa em sua composição (60% em massa (g/g) do sistema) forneceram maiores valores de remoção de óleo (80-95%). Portanto, a metodologia de tratamento de água produzida através de sistemas microemulsionados abriu uma nova possibilidade de tratamento de água produzida e de uso de microemulsões de forma simples, rápida e sem a geração de resíduos prejudiciais ao meio ambiente.

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e ao Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Referências Bibliográficas

CARVALHO, Raíssa TR et al. Prospective acid microemulsions development for matrix acidizing petroleum reservoirs. **Fuel**, v. 238, p. 75-85, 2019.

DA COSTA, Patrícia Rachel Fernandes et al. Fuel station effluent treatment by electrochemical technology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 763, p. 97-103, 2016.

DANTAS, Tereza Neuma de Castro et al. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 329-337, 2018.

FIGUEREDO, Kytéria Sabina L. de et al. Study of produced water using hydrochemistry and multivariate statistics in different production zones of mature fields in the Potiguar Basin–Brazil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 116, p. 109-114, 2014.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 15-26, 2013.

ROSANO, Henri L.; CLAUSSE, Marc. **Microemulsion Systems**. Crc Press, 1987.

SCHEFFE, Henry. The simplex-centroid design for experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, v. 25, n. 2, p. 235-251, 1963.

SILVA, C. R. R. Água produzida na extração de petróleo. 2000, 27p. Monografia. Escola Politécnica, Departamento de hidráulica e saneamento. Curso de especialização em gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria. Salvador - BA.

SILVA, Syllos Santos da et al. Oil removal from produced water by conjugation of flotation and photo-Fenton processes. **Journal of environmental management**, v. 147, p. 257-263, 2015.

SUDMALIS, D. et al. Biological treatment of produced water coupled with recovery of neutral lipids. **Water research**, v. 147, p. 33-42, 2018.

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, 1968.