

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



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA
REMOÇÃO DE METAIS

AUTORES:

Gregory Vinicius Bezerra de Oliveira, Tereza Neuma de Castro Dantas, Yasmine Isis
Fernandes do Nascimento

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO SISTEMA MICROEMULSIONADO PARA REMOÇÃO DE METAIS

Abstract

Produced water is the main effluent generated during oil extraction and it's characterized by contain a large amount of contaminants, including heavy metals, which are toxic, and need to be removed from the water to match the specific parameters needed for your final destination. The objective of this work was to verify the efficiency of produced water treatment with a microemulsified system containing non-anionic surfactant and a low toxicity oil phase for the removal of metals (barium, calcium, chromium, iron, strontium, lithium, magnesium, manganese, sodium and potassium) as well as its framing in the disposal legislation of Effluent (CONAMA 430/11). To carry out the study, the produced water was prepared containing the salts of the metals mentioned in concentrations based on the produced water from the Campos Basin. A ternary diagram of the system was constructed with the following composition: Tween 20 as Surfactant (S), Ethyl acetate as oil phase (PO) and produced water as aqueous phase (PA). A large region of Winsor II was found in the diagram and three points were chosen in this region for the study: a minimum surfactant point (5% S; 75% PA; 20% PO), maximum (25% S; 55% PA; 20% PO) and a midpoint (15% S; 65% PA; 20% PO), in addition, the study of the number of stages of treatment with the optimum point was performed. The aqueous phases of the points were collected for analysis by coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The maximum removal of metals occurred at the point with higher surfactant content (25% S), where in a first step was verified the removal of 50% for Ba, Ca, Cr, Fe, Mn, K and Na, and around 40% for Sr, Li and Mg. After the second treatment step, the removal values were higher than 70% for all metals. Comparing the values of the metals concentrations of the produced water after treatment with the maximum values allowed by the legislation, it was possible to verify that after the first extraction the treated produced water presented higher concentrations of barium, chromium, lithium and manganese compared to the allowed, but after the second stage of treatment only chromium was still outside the value allowed by legislation. The obtained results showed that the treatment with the microemulsified system using low toxicity compounds is an efficient alternative for the removal of heavy metals from the produced water.

Introdução

A água produzida é o principal subproduto proveniente do processo de exploração e extração do petróleo e tem como característica principal a alta salinidade, e por conter grandes quantidades de contaminantes, como: óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados, compostos radioativos.

Devido a grande quantidade de poluentes se faz necessário a utilização de tratamentos para que esta água possa ser descartada ou reutilizada dentro dos parâmetros regidos por lei. Dentre os tratamentos mais utilizados estão a floculação, coagulação e eletrofloculação (JIMENEZ et al., 2018). Nos últimos anos pesquisas veem sendo realizadas no tratamento de efluentes utilizando tensoativos e sistemas microemulsionados (MIHALY et al., 2010; PASINI, 2014; MENEZES et al., 2011; OLIVEIRA, 2017; NASCIMENTO, 2018; CASTRO DANTAS et al., 2018).

Tensoativos são compostos anfifílicos que possuem uma região polar e outra apolar na sua estrutura, e atuam na redução das tensões interfaciais e superficiais entre compostos de polaridades distintas, podendo ser aplicados como detergentes, emulsificantes, dispersantes ou solubilizantes, sendo assim, são compostos de grande utilização na indústria de detergentes, cosméticos, tintas e de medicamentos (ROSSI, 2006). As microemulsões são formadas a partir da solubilização de dois

líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo, e são definidas como dispersões termodinamicamente estáveis, homogêneas, transparentes ou translúcidas (ROBB, 1982; SILVA, 2018).

A classificação dos equilíbrios entre as fases de microemulsão e as outras fases presentes no sistema foi proposta por Winsor (1954), que separou em quatro grupos, denominadas regiões de Winsor, que são: Winsor I (microemulsão em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso), Winsor II (microemulsão em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso), Winsor III (três fases em equilíbrio) e Winsor IV (apenas a fase microemulsionada). A representação das regiões de Winsor é feita por meio da construção de diagramas que podem ser ternários, com 3 componentes, quaternários, 4 componentes, ou pseudoternário, onde um dos vértices do diagrama é uma razão constante entre dois componentes.

Neste trabalho, investiga-se a eficiência na remoção de metais da água produzida com a utilização de um sistema microemulsionado utilizando um tensoativo não iônico e uma fase óleo de baixa toxicidade e o enquadramento da água produzida tratada na legislação de descarte de efluentes (CONAMA 430/11).

Metodologia

A água produzida sintética foi preparada baseada nas concentrações de metais presentes na água produzida real descrita por Nascimento (2018). Inicialmente foi feita uma solução salina (10L) de NaCl à 1000 ppm e as soluções de cada sal de metal foram preparadas separadamente: 100mL de uma solução padrão de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e Li_2SO_4 , 250mL de solução padrão contendo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SrSO_4 e BaCl_2 , 1L de solução padrão de K_2SO_4 , e 1L de solução padrão de contendo CaCl_2 e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, todas as soluções foram misturadas em uma bombona de 10 litros e foi feita a adição de 10g de petróleo do Campo Marítimo de Ubarana – Macau/RN, sob agitação constante de 4000rpm, utilizando o homogeneizador (TECNAL TE-102), visando a emulsificação do óleo. A concentração dos cátions na água produzida bem como na água produzida tratada foi realizada utilizando o ICP – OES (Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado), seguindo a norma USEPA 6010. A Tabela 1 apresenta as concentrações dos cátions na água produzida obtida.

Tabela 1 - Sais utilizados na síntese da água produzida e suas respectivas concentrações.

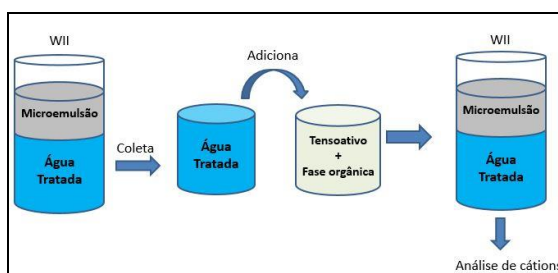
Metal	Concentração dos cátions metálicos presentes na água produzida
Ba²⁺	5,02 ppm
Ca²⁺	769,6 ppm
Cr³⁺	6,07 ppm
Sr²⁺	100,1 ppm
Fe³⁺	13,73 ppm
Li⁺	4,57 ppm
Mn²⁺	3,24 ppm
K⁺	195,6 ppm
Na⁺	504,8 ppm

Para verificar a formação das regiões de Winsor foi construído um diagrama ternário composto de Tween 20 como tensoativo, acetato de etila como fase orgânica, água produzida (AP) como fase aquosa. O método da construção dos diagramas consiste na titulação dos componentes do sistema, para se obter as proporções mássicas entre eles, observando o seu comportamento e delimitando assim as regiões de Winsor (MOURA, 2001). Os componentes do sistema eram pesados em um tubo de

ensaio e a medida que a titulação ocorria os tubos eram agitados utilizando um agitador mecânico, e havendo mudança no aspecto visual da solução do sistema o mesmo era centrifugado. O tubo então era pesado e a composição mássica do sistema era calculada por balanço de massas, para delimitar a região de Winsor formada (MOURA, 2001).

Após a construção do diagrama ternário, três pontos dentro da região de Winsor II foram escolhidos para a avaliação da remoção simultânea dos cátions, onde a fase aquosa de cada sistema é coletada e separada para analisar a concentração de cátions. Além disto, para avaliar o tratamento da água produzida em mais de uma etapa foi realizado o estudo de número de estágios de extração de metais, onde a água tratada do ponto ótimo de remoção foi coletada e adicionada a esta tensoativo e fase orgânica nas mesmas proporções do ponto inicial, a fase aquosa deste novo ponto de Winsor II foi então coletada para análise de cátions. A Figura 1 representa como foi realizado tal procedimento.

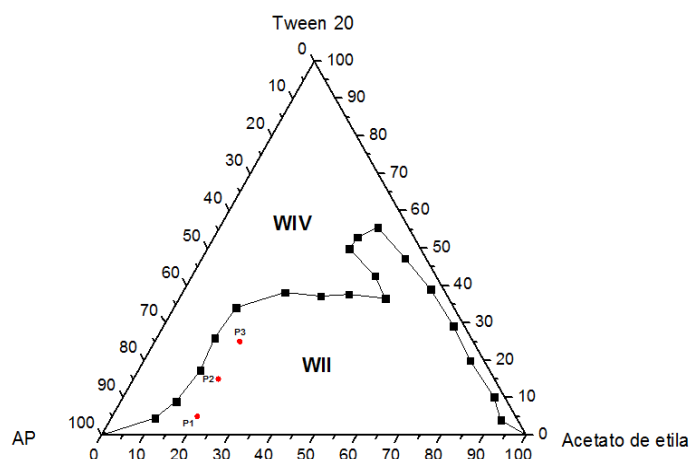
Figura 1 - Procedimento experimental do estudo do número de estágios de tratamento.



Resultados e Discussão

O diagrama ternário obtido para o sistema composto de Tween 20 como tensoativo, acetato de etila como fase orgânica e água produzida como fase aquosa está representado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama ternário do sistema: Tween 20, água produzida e acetato de etila



Como pode ser observado, o diagrama apresentou amplas regiões de Winsor II e de Winsor IV. O tensoativo utilizado apresentando um BHL que favorece a formação de microemulsões do tipo óleo em água (16,7) e, conseqüentemente, regiões de Winsor I (óleo em excesso em equilíbrio com microemulsão do tipo óleo em água), porém tal sistema não foi identificado. Esse fato pode ter ocorrido devido à alta salinidade e o baixo pH da água produzida utilizada (pH=4), que favoreceu a formação de amplas regiões de Winsor II, associado a alta solubilização do Tween 20 em acetato de etila. A alta quantidade de sais dificulta a hidratação do tensoativo pela competitividade dos íons no meio, promovendo uma maior estabilidade das micelas e facilitando assim a formação das regiões de Winsor II (FERNANDES, 2016; NASCIMENTO, 2018).

Os três pontos escolhidos para o estudo estão representados na Figura 02 e foram denominados de P1 (5%T, 75%FA, 20%FO), P2 (15%T, 65%FA, 20%FO) e P3 (25%T, 55%FA, 20%FO), situados na região de equilíbrio Winsor II. Os resultados obtidos para o percentual de extração dos cátions estão apresentados na Tabela 2.

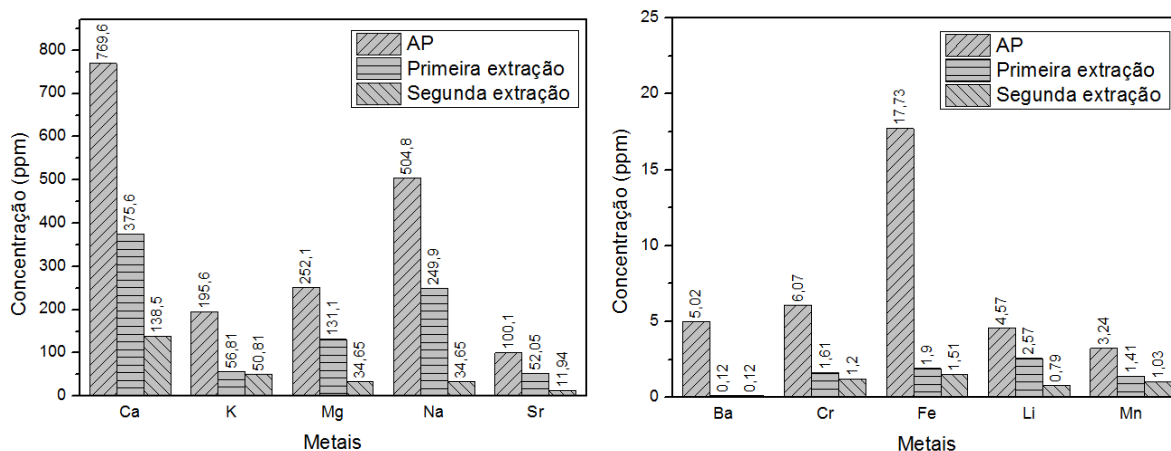
Tabela 2 - Remoção percentual de metas em cada ponto do sistema Tween 20/Água Produzida/Acetato de Etila.

Metais	P1 (%)	P2 (%)	P3 (%)
Bário	91,50	95,54	97,57
Cálcio	19,78	35,18	51,20
Cromo	45,07	62,10	73,53
Estrôncio	14,53	31,40	48,00
Ferro	85,59	86,11	89,28
Lítio	12,91	20,35	43,74
Magnésio	33,24	40,00	48,00
Manganês	18,34	37,36	56,60
Potássio	14,98	24,05	70,96
Sódio	20,56	38,14	50,50

Analizando os resultados obtidos e apresentados na tabela 2, pode-se verificar o ponto P3 foi o que apresentou uma maior remoção para todos os cátions: em torno de 90% para bário e ferro, acima de 50% para cálcio, cromo, manganês, potássio e sódio, e em torno de 40% para lítio, magnésio e estrôncio. Estes resultados mostram que quanto maior a quantidade de tensoativo utilizado maior é a remoção dos metais, tal fato ocorre devido a maior formação de micelas, aumentando a capacidade de remoção dos metais. Além disso, o maior volume de microemulsão promove uma melhor interação entre as fases, promovendo uma remoção mais efetiva (UEDA, 2006; NASCIMENTO, 2018).

Devido ao seu melhor resultado, o ponto P3 foi escolhido para o estudo de número de estágios de extração, onde a água tratada foi reutilizada como fase aquosa para formar a microemulsão, mantendo as mesmas proporções utilizadas no ponto em questão. Após duas extrações, o sistema transformou-se em Winsor IV, tal fato ocorreu devido à uma grande redução na concentração dos metais, impossibilitando a continuação do tratamento. Na Figura 3 estão representadas as concentrações de cátions na água produzida tratada após os tratamentos.

Figura 3 – Concentração (em ppm) dos metais na AP e após a primeira e segunda extração utilizando o Ponto 3.



Os resultados obtidos mostram uma diminuição significativa na concentração de todos os metais após o segundo estágio de extração. A aplicação da água produzida tratada em um novo sistema de microemulsão promove a formação de novas micelas e, consequentemente, a captura dos metais que

ainda se encontravam na água após o primeiro tratamento. A remoção foi superior a 70% para todos os metais após a segunda etapa de tratamento.

A Tabela 3 apresenta as concentrações máximas permitidas pelo CONAMA 430/11 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e as concentrações na APT após a primeira e segunda extração, APT 1 e APT 2, respectivamente. Cálcio, estrôncio, magnésio, potássio e sódio não são mencionados nessa resolução.

Tabela 3 - Concentrações máximas de metais permitidas para o descarte (CONAMA 430/11) e concentrações na APT após a primeira e segunda etapa de extração.

Metais	CONAMA 430/11 (ppm)	APT 1	APT 2
Bário	5	0,12	0,12
Cromo	1	1,61	1,2
Ferro	15	1,9	1,51
Lítio	1,5	2,57	0,79
Manganês	1	1,41	1,03

Após a primeira extração apenas a concentração de bário e ferro se encontravam abaixo do permitido para o descarte seguindo a norma do CONAMA. Enquanto após a segunda extração apenas a concentração do cromo ficou acima da concentração máxima permitida.

Conclusões

O sistema microemulsionado utilizando Tween 20 como tensoativo, acetato de etila como fase orgânica e água produzida como fase aquosa foi eficiente na extração dos metais da água produzida, com porcentagens de extração superiores a 50% para a maioria metais. O estudo do número de estágios de extração mostrou que após duas extrações a concentração de metais na água produzida diminui em 70%, e a continuação do processo é impossibilitada já que entra na região de Winsor IV (monofásico). Após a segunda extração apenas a concentração do cromo encontrou-se fora da concentração máxima permitida pelo CONAMA 430/11.

Portanto, o uso do sistema microemulsionado utilizando compostos de baixa toxicidade constitui-se uma alternativa para o tratamento de água produzida.

Agradecimentos

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia do Petróleo (PPGCEP), Laboratório de Tecnologia em Tensoativos (LTT) e Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos (NUPRRAR)

Referências Bibliográficas

CASTRO DANTAS, Tereza Neuma de 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.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes*, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em 01/09/2019.

FERNANDES, Jéssica Emanuela de Araújo. Síntese de tensoativos aminados e estudo das suas influências na molhabilidade de rochas carbonáticas. 2016. 135f. Tese (Doutorado em Química) - Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186-208, 2018.

MENEZES, Y. M. S.; NASCIMENTO, Y. Í. F.; SILVA, D. R.; DANTAS, T. N. C. D. N. C. Uso de microemulsão na remoção de hidrocarbonetos poliaromáticos em água produzida do petróleo. In: **Giovanni Seabra. (Org.). Educação ambiental: ensino, pesquisa e práticas aplicadas**. 1ed. Ituiutaba: Barlavento, 2017, v.5 , p. 565-574. ISBN: 978-85-68066-52-2.

MIHALY, Maria et al. Nonionic microemulsion extraction of Ni (II) from wastewater. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 523, n. 1, p. 63/[635]-72/[644], 2010.

MOURA, M. C. P. A. Utilização de microemulsões como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos. 2001. Tese (Doutorado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

NASCIMENTO, Y. I. F do. Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na remoção de contaminantes de água produzida. Natal. UFRN, 2018. Dissertação (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

OLIVEIRA, Gregory Vinicius Bezerra de. Estudo da qualidade de água produzida tratada por sistema microemulsionado para germinação de sementes de girassol. 2017. 65 f. TCC (Graduação em Química do Petróleo) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

PASINI, Sarah Mozzaquatro. Remoção de Hidrocarboneto de Água produzida Utilizando Tensoativo e Membranas. 2014. 131p. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, Santa Catarina, 2014.

ROBB, I. D. Microemulsions. 1ª ed., New York: Plenum Press, 259p. 1982

ROSSI, C. G. F. T. et al. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universitária Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 25, n. 1-2, p. 59-71, 2006.

SILVA, Denny Correia da. Tratamento por sistemas microemulsionados da borra gerada na flotação de água oleosa de petróleo. 2018. 144p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

UEDA, Ana Cláudia. Aplicação de micelas reversas na remoção de corantes têxteis catiônicos. 2006. 83p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

WINSOR, Philip Alan. **Solvent properties of amphiphilic compounds**. Butterworths Scientific Publications, 1954.