

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



Realização



TÍTULO DO TRABALHO:

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÕES

AUTORES:

Jôsy Suyane de Brito Souza, José Roberto de Souza, George Simonelli, Luiz Carlos Lobato dos Santos.

INSTITUIÇÃO:

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia

TRATAMENTO DE ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÕES

Abstract

Water produced (WP) is a waste from petroleum extraction. With the increase of exploration, there is a growing concern of environmental agencies, especially regarding the wastewater management of this type of activity, which has two main problems, its composition, because it has a high oils and greases content (OGC), and its large volume, reaching up to approximately three barrels of water to one of oil. This study aimed to evaluate the reduction of TOG in the treatment of synthetic produced water (SPW) using microemulsions formulated with pine oil as an oil phase, 2% NaCl saline water as aqueous phase, 2-butanol as cosurfactant and surfactants of the vegetable origin, coconut soap, soy soap and sunflower soap, with cosurfactant/surfactant ratio (C/S) = 10. Was selected the point 70% (C/S), 20% oily phase (O) and 10% aqueous phase (W), common point of the microemulsion region for the three surfactants. In addition, the following application conditions were established: temperature 25 °C, contact time between microemulsion and SPW 30 minutes, with a mass percentage of 10% microemulsion to 90% SPW. As result was an 85.84% reduction in OGC, with a final value of 20.14 mg/L, for the microemulsion using coconut soap. A 40.76% reduction in OGC with a final value of 84.26 mg/L was obtained for microemulsion using soy soap. And for the microemulsion with sunflower soap, a 37.39% reduction in OGC was obtained, with a final value of 89.05 mg/L. Thus, it can be concluded that the greatest reduction of OGC in the treatment of SPW was obtained with the microemulsion formulated from the coconut soap surfactant, obtaining a final OGC of 20.14 mg/L. This value is within the maximum limit for disposal at sea, established by CONAMA, which is 29 mg/L per month.

1. Introdução

Um dos principais resíduos do processo de extração de óleo e gás é a produção de grandes volumes de água produzida, chegando até aproximadamente três barris de água para um de óleo quando os campos maduros estão no final da sua vida útil (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011; LU et al., 2018).

Dependendo das condições geológicas e do posicionamento do campo, a AP pode ter composição complexa, como compostos orgânicos e inorgânicos, sólidos dissolvidos e gases dissolvidos. Pode-se destacar, ainda, seu alto teor de óleos e graxas (TOG) e sua alta salinidade, que é a principal característica da AP na indústria de petróleo (BAYATI, SHAYEGAN, NOORJAHAN, 2011; PAIXÃO, BALABAN, 2018).

O tratamento da água produzida antes da sua disposição final faz-se urgentemente necessário. Quando descartada, o alto TOG e salinidade afetam a água potável e os recursos hídricos subterrâneos, colocam em risco a saúde humana, assim como a flora e a fauna. E quando reinjetada, o TOG pode formar borras, causando danos a formação, e a alta salinidade pode causar obstrução, corrosão e incrustações do sistema de produção (HOSNY et al., 2016; YU, HAN, HE, 2017).

Na indústria do petróleo existem vários tipos de tratamentos para a água produzida, como adição de coagulantes ou floculantes, separação gravitacional, sedimentação, flotação, tratamento biológico, separação por membrana, desmulsificação química, entre outros. O tratamento da AP com desmulsificação química consiste na adição de tensoativo na AP e tem apresentado resultados

eficientes para a redução do TOG, porém tem a grande desvantagem do mesmo ter custo altamente elevado (ADEYANJU, OYEKUNLE, 2017; YU, HAN, HE, 2017; HUANG, RAS, TIAN, 2018).

Nos últimos anos, o uso de microemulsão vem sendo utilizado em alguns fluidos na área de petróleo, como por exemplo, na extração de metais da água produzida, usando a região de Winsor II, estudada por Dantas *et al.* (2018). As microemulsões foram estudadas pela primeira vez por Hoar e Schulman no ano de 1943. Os mesmos a definiram como sendo sistemas dispersos, translúcidos, termodinamicamente estáveis, formados por dois líquidos imiscíveis, um polar e outro apolar, na presença de um tensoativo (BERA, BELHAJ, 2016).

Trabalhos anteriores desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa (SOUZA, 2017) mostraram bons resultados para redução do TOG da água produzida sintética, utilizando microemulsão formulada a partir de tensoativo comercial. Desta forma, este trabalho propõe o tratamento da água produzida sintética, em relação ao TOG, utilizando microemulsões formuladas a partir de tensoativos de origem vegetal (sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol).

2. Metodologia

2.1 Síntese dos tensoativos

Para a síntese dos tensoativos foram escolhidos três óleos vegetais, o óleo de coco, o de girassol e o de soja, pois são matérias-primas facilmente encontradas em quantidade significativa na região nordeste do Brasil, além da sua produção ter baixo custo Silva (2008). A metodologia escolhida para síntese dos tensoativos foi a utilizada por Souza *et al.* (2018) para a saponificação, que equivale a uma reação de hidrólise básica de triacilgliceróis.

2.2 Preparação da água produzida

Para a preparação da água produzida sintética utilizou-se o petróleo bruto do Campo de Tangará (Ponto de fluidez de 24 °C, grau API de 12,78, densidade relativa de 0,9807 e viscosidade de 1298,5 cP), proveniente da Bacia do Recôncavo baiano.

A metodologia utilizada para o preparo foi adaptada de Costa *et al.* (2013). Inicialmente pesou-se cerca de 1 g de petróleo bruto em um béquer de 1000 mL. Em seguida, para se obter uma salinidade em torno de 55000 mg/L, utilizou-se a proporção de (10:1) de NaCl e CaCl₂, mediu-se 25 g de NaCl (Dinâmica, 99%) e 2,5 g de CaCl₂ (Dinâmica, 99%), transferiu-se para o béquer, e adicionou-se 500 mL de água destilada. O béquer foi levado para um agitador mecânico da marca Tecnal, modelo TE-139, na velocidade de 2600 rpm por 120 minutos para solubilizar o óleo na água. Sabendo-se que haveria muitas perdas do óleo no béquer, a quantidade de óleo colocada de 1g na preparação da APS foi de aproximadamente 13 vezes maior do que o TOG desejado, de até 150 mg/L.

2.3 Determinação do teor de óleos e graxas

A determinação do teor de óleos e graxas da água produzida foi realizada antes e depois da aplicação do tratamento com a microemulsão, utilizando um espectrofotômetro de UV-visível de marca Biospectro, modelo SP-220. O procedimento experimental utilizado foi o método 5520 C do *Standard methods for the examination of water and wastewater*, que consiste em duas etapas; a primeira é a construção da curva de calibração utilizando hexano como solvente, e a segunda é a extração do óleo da água produzida para posterior leitura da absorbância utilizando hexano como fase solvente (APHA, 1976).

2.4 Construção dos diagramas pseudoternários

A construção de diagrama pseudoternário para obtenção das regiões de formação de sistemas microemulsionados foram realizados por meio de testes com misturas fixando como fase apolar, o óleo de pinho, 2-butanol (Sigma-Aldrich, 99%) como cotensoativo e razão cotensoativo/tensoativo (C/T) igual a 10, variando o tensoativo em sabão de coco, sabão de girassol e sabão de soja, e como fase aquosa, a água salina a 2% de NaCl.

Para a construção dos diagramas foi utilizada a metodologia de Ferreira *et al.* (2018), onde foi fixada a massa da mistura C/T e óleo, e titulou-se com água salina a 2% de NaCl. Inicialmente partiu-se do ponto com 0% óleo e 100% C/T, variando-se de 10 em 10%.

2.5 Seleção do ponto para aplicação do tratamento

Para seleção do ponto a ser aplicado nos experimentos, foram realizados testes de aplicação do tratamento na APS para avaliar qual tensoativo apresenta maior redução do TOG. Selecionou-se um ponto em comum da região de microemulsão dos diagramas de sabão de coco, sabão de soja, sabão de girassol, que baseado nos resultados do estudo de Souza (2017), atendesse duas necessidades: maior quantidade de tensoativo e óleo, respectivamente.

2.6 Aplicação do tratamento com microemulsão

Foram estabelecidas as seguintes condições: temperatura de 25 °C, tempo de contato entre a microemulsão e a APS de 30 minutos, com uma porcentagem mássica de 10% de microemulsão para 90% de APS, essas condições foram baseadas no trabalho de Souza (2017). Os testes foram feitos em triplicata.

Para aplicar o tratamento, calculou-se a quantidade de microemulsão e água produzida sintética (APS) usada para cada ensaio. Após os cálculos das massas da microemulsão e da APS, calculou-se as massas do tensoativo, cotensoativo, óleo e água salina utilizadas para formular as microemulsões aplicadas em cada ensaio.

Depois de medir todas as massas, os componentes das microemulsões foram homogeneizados com o auxílio de um agitador magnético da marca Nova Instruments, modelo NI1102 e barra magnética. Em seguida, a APS teve sua massa medida e transferida para um Erlenmeyer de 500 mL e colocado dentro

do banho ultratermostático da marca Solab, modelo SL152. Sob a temperatura definida, aguardou-se cerca de 30 minutos para a APS atingir a temperatura do banho e adicionou-se a microemulsão. Agitou-se o Erlenmeyer manualmente por 1 minuto, com o intuito de que a microemulsão entrasse em contato com toda a água, e deixou-se em repouso, até atingir o tempo definido. Em seguida, a mistura foi levada para um funil de decantação, foi aguardado 1 minuto para haver a separação da água produzida sintética e do óleo que ficou agregado a microemulsão, recuperando a água que fica na parte inferior do funil.

3. Resultados e Discussão

3.1 Síntese dos tensoativos

Após sintetizados, os tensoativos ficaram com as seguintes características: sabão de coco (3,7% de umidade, teor de álcalis livres ausente, 72,2% de ácidos graxos totais, 1,09% de substâncias insolúveis), sabão de girassol (3,9% de umidade, teor de álcalis livres ausente, 76,63% de ácidos graxos totais, 1,98% de substâncias insolúveis) e sabão de soja (4,8% de umidade, teor de álcalis livres ausente, 75,01% de ácidos graxos totais, 1,49% de substâncias insolúveis).

3.2 Diagrama de fases pseudoternário

Foram construídos três diagramas de fases pseudoternários, variando o tensoativo em sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol, todos com $C/T = 10$, 2-butanol como cotensoativo, óleo de pinho como fase apolar e água salina com 2% de NaCl como fase polar. Os diagramas estão representados nas Figuras 1, 2 e 3.

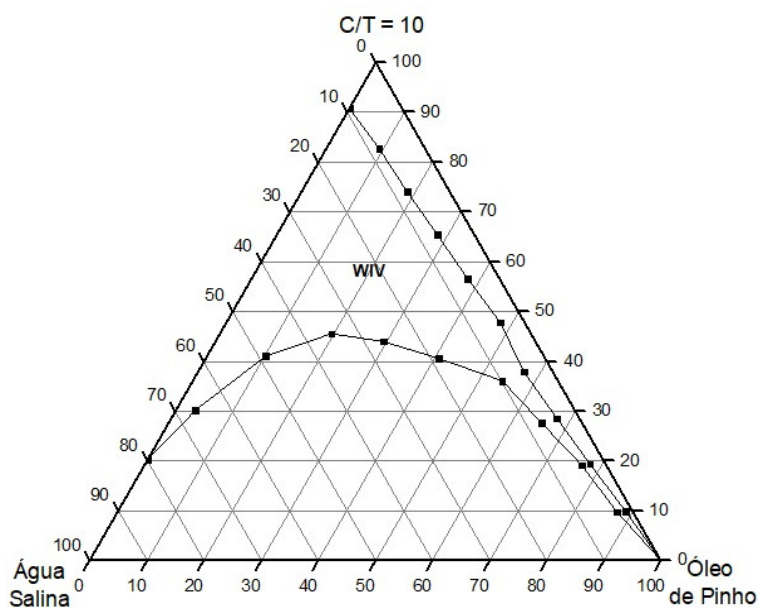


Figura 1. Diagrama de fase $C/T = 10$, óleo de pinho, sabão de coco, 2-butanol e água salina 2% NaCl.

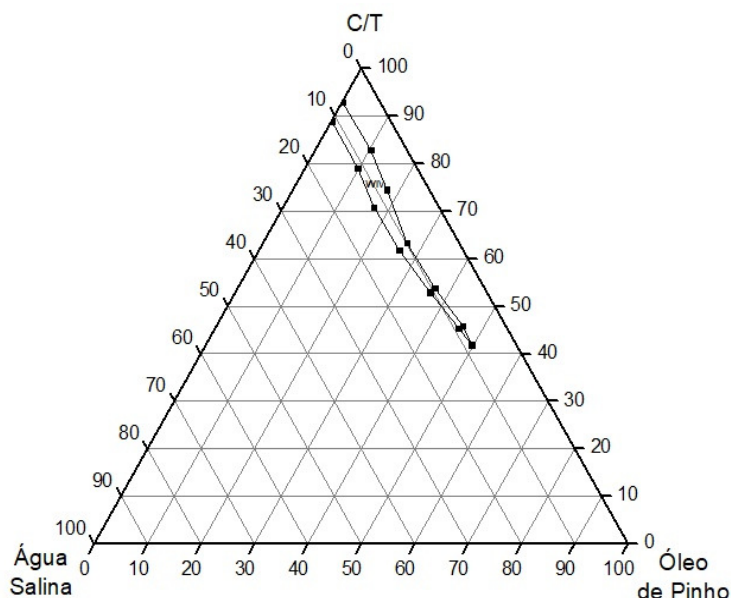


Figura 2. Diagrama de fase C/T = 10, óleo de pinho, sabão de soja, 2-butanol e água salina 2% NaCl.

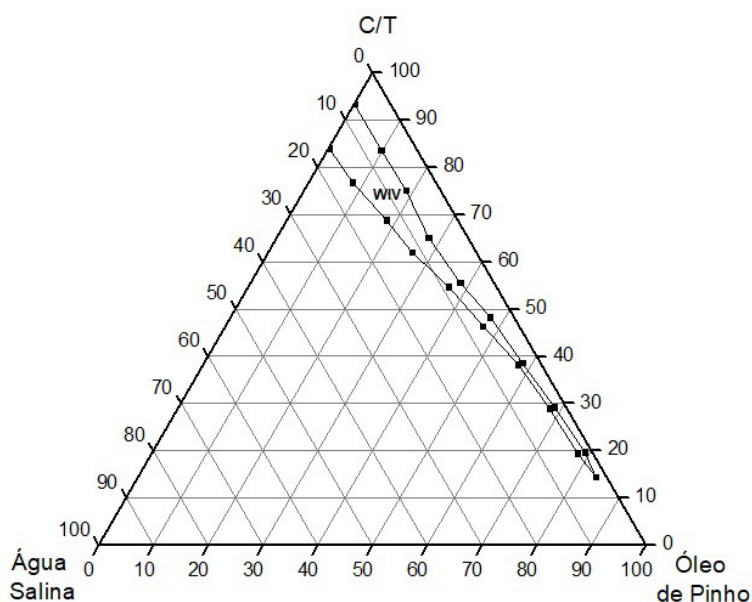


Figura 3. Diagrama de fase C/T = 10, óleo de pinho, sabão de girassol, 2-butanol e água salina 2% NaCl.

3.3 Seleção do ponto para aplicação do tratamento

Selecionou-se um ponto em comum da região de microemulsão dos diagramas do sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol, que baseado nos resultados do estudo de Souza (2017), atendesse duas necessidades: maior quantidade de tensoativo e óleo, respectivamente, para aplicação na água produzida. O ponto selecionado foi o de 70% C/T, 20% óleo e 10% água salina.

3.4 Tratamento com microemulsões

O TOG da APS preparada para realizar o tratamento foi de 142,23 mg/L e a salinidade de 56028,97 mg/L. Os resultados obtidos para cada tensoativo estão na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados do tratamento com microemulsões

TENSOATIVO	REDUÇÃO DO TOG (%)	DESVIO PADRÃO	TOG FINAL (mg/L)
Sabão de coco	85,84	± 0,48	20,14
Sabão de soja	40,76	± 0,46	84,26
Sabão de girassol	37,39	± 0,59	89,05

Como se pode observar a maior redução do TOG no tratamento da APS foi obtida com a microemulsão formulada a partir do tensoativo de sabão de coco, obtendo TOG final de 20,14 mg/L. Este valor está dentro do limite máximo para descarte no mar, estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que diz que a média diária do teor de óleo na água deve ser de no máximo 42 mg/L, tendo uma média mensal de no máximo 29 mg/L (BRASIL, 2005; BRASIL, 2007). Segundo Gu *et al.* (2019) microemulsões possuem vantagens privilegiadas em tratamentos de substâncias contaminadas com petróleo, pois as mesmas possuem tensão interfacial ultra baixas e grandes capacidades de solubilização. Tendo em vista os aspectos mencionados, acredita-se que a microemulsão formulada com sabão de coco possui menor tensão interfacial do que a formulada com sabão de soja e sabão de girassol. Com isso, conseguiu interagir mais com o petróleo contido na APS e consequentemente, reduziu maior quantidade do TOG.

Por sua vez, acredita-se que a microemulsão formulada a partir do sabão de soja possui menor tensão interfacial que a formulada com sabão de girassol, com isso, conseguiu interagir mais com o petróleo da APS, reduzindo maior quantidade de TOG do que a microemulsão com sabão de girassol.

Conclusões

A partir da aplicação do tratamento da água produzida sintética utilizando microemulsões formuladas com tensoativos de sabão de coco, sabão de soja e sabão de girassol, pode-se concluir que a maior redução do TOG foi obtida com a microemulsão formulada com o tensoativo de sabão de coco, obtendo TOG final de 20,14 mg/L.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB e o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

- ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O. Optimum demulsifier formulations for Nigerian crude oil-water emulsions. **Egyptian Journal of Petroleum**, 2017.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 14 ed. APHA American Public Health Association, 1976.
- BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 80, n. 1, p. 26-31, 2011.

- BERA, A.; BELHAJ, H. Ionic liquids as alternatives of surfactants in enhanced oil recovery—A state-of-the-art review. **Journal of Molecular Liquids**. v. 224, p. 177-188, 2016.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 23 de Agosto de 2019.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007. **Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=541>>. Acesso em: 23 de Agosto de 2019.
- COSTA, J. A.; FARIAS, N. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. **Talanta**, v. 107, p. 304-311, 2013.
- DANTAS, T. N. C.; NASCIMENTO, Y. I. F.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A.; MARANHÃO, T. A. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 329-337, 2018.
- FERREIRA, G. F. D.; SOUZA, D. R. Q.; LIMA, L.; LOBATO, A. K. C. L.; SILVA, A. C. M.; SANTOS, L. C. L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 167, p. 674-681, 2018.
- GU, Y.; CHEN, S.; LIU, H.; LIU, Y.; WANG, L. Remediation of Diesel Oil Contaminated Sand by Micro-emulsion. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 22, n. 7, 2019.
- HOAR, T. P., SCHULMAN, J. H., 1943. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. **Nature**, v. 152, p. 102-103, 1943.
- HOSNY, R.; FATHY, M.; RAMZI, M.; MOGHNY, T.; DESOUKY, S. E. M.; SHAMA, S. A. Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 25, n. 3, p. 391-396, 2016.
- HUANG, H., RAS, R. H. A., TIAN, X., 2018. Antifouling membranes for oily wastewater treatment: Interplay between wetting and membrane fouling. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 36, p. 90-109, 2018.
- LU, D.; LIU, Q.; ZHAO, Y.; LIU, H.; MA, J. Treatment and energy utilization of oily water via integrated ultrafiltration-forward osmosis–membrane distillation (UF-FO-MD) system. **Journal of Membrane Science** v. 548, p. 275-287, 2018.
- PAIXÃO, M. V. G., BALABAN, R. G. Application of guar gum in brine clarification and oily water treatment. **Internacional Journal of Biolical. Macromolecules**, v. 108, p. 119-126, 2018.
- SILVA, P. K. L. **Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2008.
- SOUZA, D. R. Q. A.; CRESPO, T. A. O. A.; LEÃO, L. B.; LOBATO, A. K. C. L. L.; SANTOS, L. C. L. **Síntese e caracterização de tensoativos de origem vegetal visando aplicação na quebra de emulsões água/óleo**. In: III Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Salvador, 2018.
- SOUZA, J. S. B. **Tratamento de água produzida utilizando microemulsão para redução do teor de óleos e graxas e salinidade**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.
- YU, L.; HAN, M.; HE, F. A review of treating oily wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, n. 2, p. 1913-1922, 2017.