

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação de TOG de águas oleosas sintéticas preparadas com petróleo leve: comparação dos métodos de espectroscopia UV e gravimetria B

AUTORES:

Lucas G. N. Ferreira¹, Júlia V. Nunes¹, Carla M.F. Silva ^{1,*}, Edilson D. Silva¹, Elizabete F. Lucas ^{1,2}

INSTITUIÇÃO:

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA/LMCP, Rua Moniz Aragão, 360, bloco 8G/CT2, Ilha do Fundão, 21941594, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/PEMM, Av. Horácio Macedo, 2030, bloco F, Ilha do Fundão, 21941598, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Determinação de TOG de águas oleosas sintéticas preparadas com petróleo leve: comparação dos métodos de espectroscopia UV e gravimetria B

Resumo

O limite de descarte diário de óleos e graxas é de 29 mg/L, sendo eleito o método gravimétrico para a quantificação deste parâmetro ou qualquer outro método que tenha uma correlação estatística com a gravimetria. Este trabalho visa a comparação entre os valores de TOG de águas oleosas sintéticas (preparadas com três petróleos leves denominados A, B e C) obtidos experimentalmente por espectroscopia de ultravioleta-visível e por gravimetria B, técnica muito laboriosa e que não apresenta boa repetibilidade quando executada em plataformas de petróleo. Os petróleos foram caracterizados quanto ao teor de água (por titulação Karl Fischer) e densidade/grau API. Para a quantificação do óleo por espectroscopia UV-VIS foram preparadas curvas de calibração para cada óleo separadamente em n-hexano. Água salina de composição semelhante ao poço original dos petróleos utilizados no estudo foi previamente preparada. Águas oleosas sintéticas foram produzidas através da homogeneização manual do óleo em água salina, com os teores de petróleo variando de 10 a 100 mg/L. Foi utilizado n-hexano como solvente de extração do óleo presente em água tanto para a gravimetria quanto para a espectroscopia de UV-VIS. Como resultado foram observadas as seguintes conclusões: (i) a gravimetria para todos os petróleos analisados forneceu valores de TOG experimentais mais distantes dos valores teóricos esperados, (ii) os valores de TOG determinados por espectroscopia UV-VIS ficaram mais próximos dos valores teóricos e (iii) apesar do petróleo C para a espectroscopia de UV-VIS apresentar a mesma tendência de valores determinados experimentalmente para os petróleos A e B, apresentou sensibilidade somente em concentrações acima de 30 ppm. Deste modo, a espectroscopia de UV-VIS se mostrou uma técnica muito promissora para a determinação de TOG em águas produzidas para os três petróleos leves utilizados neste trabalho, sendo uma técnica mais simples e rápida que a gravimetria.

Palavras-chave: TOG, gravimetria B, espectroscopia UV, água oleosa.

Abstract

The daily disposal limit for oils and greases is 29 mg/L, with the gravimetric method being chosen to quantify this parameter or any other method that has statistical sampling with gravimetry. This work aims to compare the TOG values of synthetic oily waters (prepared with three levels of oil called A, B and C) experimentally obtained by UV-VIS spectroscopy and by gravimetry B, a very laborious technique that does not present good repeatability. when carried out on oil platforms. The oils were characterized in terms of water content (by Karl Fischer titration) and density/API degree. For oil quantification by UV-VIS spectroscopy, localization curves were used for each oil separately in n-hexane. Saline water with a similar composition to the original oil well used in the study was previously prepared. Synthetic oily waters were produced by manually homogenizing oil in saline water, with oil contents ranging from 10 to 100 mg/L. n-hexane was used as a solvent for degradation of the oil present in water for both gravimetry and UV-VIS spectroscopy. As a result, the following conclusions were observed: (i) gravimetry for all detailed oils demonstrated experimental TOG values that were further away from the expected theoretical values, (ii) the specific TOG values by UV-VIS spectroscopy were closer to the theoretical values and (iii) although oil C for UV-VIS spectroscopy presents the same trend as experimentally determined values for oils A and B, it received attention only in concentrations above 30 ppm. Thus, UV-VIS spectroscopy showed a very promising technique for determining TOG in waters produced for the three levels of oil used in this work, being a simpler and faster technique than gravimetry.

Keywords: TOG, Gravimetry B, UV spectroscopy, Oily water.

Introdução

O petróleo é um recurso energético de grande importância mundial e tem sido amplamente explorado e utilizado em vários setores. Apesar dos benefícios deste recurso, todas as etapas que envolvem a produção petrolífera, desde a exploração até o refino, podem causar impactos ambientais relevantes. Com isso, um dos subprodutos gerados na indústria petrolífera, a água produzida, precisa ser adequadamente tratada antes do descarte para que não cause danos ao meio ambiente (FAKHARIAN et al 2018; VIEIRA 2011). De acordo com a legislação brasileira, vários compostos devem ser monitorados em águas produzidas a serem descartadas, dentre eles o teor de óleos e graxas (TOG). A Resolução 393/2005 do CONAMA, estabelece limites para este parâmetro, além de instituir o método gravimétrico como referência para sua análise. Entretanto, conforme disposto na mesma Resolução, outras metodologias de análise podem ser aceitas, desde que demonstrem correlação estatística comprovada com o método de referência (CONAMA, 2007; DA SILVA, 2022). Sendo assim, este trabalho visa a comparação entre os valores de TOG de águas oleosas sintéticas obtidos experimentalmente por espectroscopia de ultravioleta-visível e por gravimetria B, uma vez que esta última técnica é muito laboriosa e não apresenta boa repetibilidade quando executada em plataformas de petróleo.

Metodologia

Caracterização dos petróleos utilizados

Para a realização do trabalho foram utilizadas três amostras de petróleos denominados A, B e C. As amostras foram caracterizadas quanto ao teor de água por titulação Karl Fischer seguindo os procedimentos da norma ASTM D4377 (ASTM D4377, 2018), densidade/grau API seguindo procedimentos da norma ASTM D4502 (ASTM D4052, 2018) e Temperatura inicial de aparecimento de cristais TIAC. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Preparo da água salina

Foi preparada água salina com composição semelhante com a água de produção dos campos petrolíferos das três amostras de petróleos utilizada. A salmoura continha NaCl/CaCl₂ na proporção de 9:1 num total de ~190,000 ppm desses sais que foram dissolvidos em água deionizada.

Preparo de água oleosa sintética

Em um funil de separação, foi adicionado um volume de água salina previamente preparada. Com o auxílio de uma micropipeta, a quantidade desejada de óleo foi adicionada lentamente à água. Em seguida, o funil de separação foi fechado e o sistema foi homogeneizado manualmente por um minuto e deixado em repouso. Este processo de mistura evita a adesão do óleo na haste dos agitadores mecânicos.

Amostras de água oleosa foram preparadas com concentrações teóricas de óleo de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm. Para todas as análises foi preparado o volume exato requerido por cada método: 250 mL para as análises de espectroscopia UV-VIS e 1000 mL para gravimetria B. As análises foram feitas, pelo menos em duplicata.

Determinação de TOG por espectroscopia de UV-VIS

Para utilizar a espectroscopia UV para determinar o TOG, primeiro foi necessário estabelecer o comprimento de onda e obter a curva de calibração para cada óleo. Inicialmente, foi preparada uma solução estoque com concentração de 1000 ppm para cada óleo dissolvido em n-hexano. Foram obtidos os espectros de absorvância e estabelecidos os comprimentos de absorção para cada óleo. A partir dessas soluções foram preparadas diluições de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 ppm para obtenção das curvas de calibração UV.

Para as análises de determinação de TOG foi realizado o seguinte procedimento: (1) pegar o funil de separação contendo 250 mL de água oleosa recém-preparada na concentração desejada e adicionar 30 mL de n-hexano; (2) agitar manualmente por 1 min; (3) manter em repouso por 5 min para separar a fase oleosa da fase aquosa; (4) drenar para um bquer a maior parte da fase aquosa do funil de separação; (5) transferir o material do funil de separação para o tubo de centrífuga; (6) centrifugar o material por 5 min a 2.400 rpm; (7) transferir o material do tubo de centrífuga para o funil de separação; (8) drenar a fase aquosa do funil de separação para o bquer que já contém a fase aquosa previamente drenada, tomando cuidado para não drenar óleo; (9) filtrar a fase oleosa em funil contendo papel filtro e 10 g de sulfato de sódio anidro e coletar o filtrado em balão volumétrico; (10) enxaguar toda a vidraria com 5 mL do solvente de extração e coletar no balão volumétrico já contendo a fase oleosa separada ao longo do procedimento; (11) analisar a fase orgânica e determine a intensidade de absorção (12) determinar o TOG utilizando a intensidade de absorção e a curva de calibração. As análises foram realizadas pelo menos em duplicata e os resultados foram expressos como média das medidas; o desvio padrão é apresentado como barra de erro nos gráficos.

Determinação de TOG por gravimetria B

Para realização de análise de TOG foram utilizados procedimentos baseados nas normas EPA 1664B/SW5520B. As etapas do procedimento podem ser resumidas da seguinte forma: (1) pegar o funil de separação contendo 1 L de água oleosa recém-preparada; (2) adicionar 30 mL de solvente de extração no funil de separação contendo água oleosa; (3) agitar manualmente por 2 min; (4) manter em repouso por 2 min para separar a fase oleosa da fase aquosa; (5) drenar para um bquer a maior parte da fase aquosa do funil de separação; (6) transferir o material do funil de separação para o tubo de centrífuga; (7) centrifugar o material por 5 min a 2.400 rpm; (8) transferir o material do tubo de centrífuga para o funil de separação; (9) drenar a fase aquosa do funil de separação para o bquer que já contém a fase aquosa previamente drenada, tomando cuidado para não drenar óleo; (10) filtrar a fase oleosa em funil contendo papel filtro e 10 g de sulfato de sódio anidro e coletar o filtrado em balão de fundo chato previamente pesado; (11) transferir a fase oleosa do bquer para o funil de separação; (12) repetir as etapas 2 a 11; (13) enxaguar toda a vidraria com 10 mL do solvente de extração e coletar no frasco de fundo chato já contendo a fase oleosa separada ao longo do procedimento; (14) evaporar o n-hexano usando um aparelho de destilação a vácuo a 70°C; (15) manter o balão de fundo chato no dessecador, sob vácuo, por 30 min em temperatura ambiente; (16) pesar o fundo do frasco; (17) manter o balão de fundo chato na estufa por 30 min na mesma temperatura de destilação; (18) repetir os passos 15 a 17 até atingir peso constante; (19) calcule o TOG usando a Equação 1.

$$TOG (ppm) = (A - B) \times \frac{1000}{V_e} \quad (1)$$

onde: A é o peso do frasco de fundo chato ao final da análise (g), B é o peso do frasco de fundo chato vazio (g) e V_e é o volume da água oleosa (L).

As análises foram realizadas pelo menos em duplicata e os resultados foram expressos como média das medidas; o desvio padrão é apresentado como barra de erro nos gráficos.

Resultados e Discussão

Caracterização do petróleo utilizado

As amostras de petróleo utilizadas para o desenvolvimento do estudo foram caracterizadas e os resultados estão mostrados na **Tabela 1**, com os respectivos valores de erros associados. A pouca quantidade de água está presente nos três petróleos, sendo o petróleo C o que contém o maior teor. De acordo com a classificação da Agência Nacional de Petróleo (ANP), o petróleo A pode ser classificado como médio e os petróleos B e C como leves (ANP, 2020).

Tabela 1. Caracterização das amostras de petróleo A e B utilizadas no estudo.

	Petróleo A	Petróleo B	Petróleo C
Teor de água por titulação Karl Fischer (m/v%)	$\sim 0,32 \pm 0,01$	$\sim 0,29 \pm 0,03$	$\sim 1,28 \pm 0,01$
Densidade (g/cm ³)	$0,8739 \pm 1,29E^{-3}$	$0,8448 \pm 1,50E^{-5}$	$0,8050 \pm 1,00E^{-5}$
°API (at 15.6 °C)	$28,87 \pm 0,0015$	$34,41 \pm 0,0025$	$42,46 \pm 0,0060$
Temperatura inicial de aparecimento de cristais (°C)	~ 59 (1° pico) ~ 27 (2° pico)	~ 23	~ 49 (1° pico) ~ 21 (2° pico)

Determinação de TOG por espectroscopia de UV-VIS

A partir dos espectros de cada petróleo foram selecionados os comprimentos de onda de 320, 226, 224 para os petróleos A, B e C, respectivamente. As curvas de calibração de UV obtidas para os petróleos dissolvido em n-hexano estão exibidas nas **Figuras 1a, 1b e 1c**. Os coeficientes de correlação (R^2) utilizando para as curvas dos petróleos A, B e C foram 0,9982, 0,9938 e 0,9660, respectivamente. Para o óleo C só foi possível obter valores de absorbância acima de 30 ppm. Portanto, os valores de absorbância ficaram na faixa de 0,034 (a 30 ppm) e 0,417 (a 100 ppm), muito inferiores aos encontrados para os petróleos A e B.

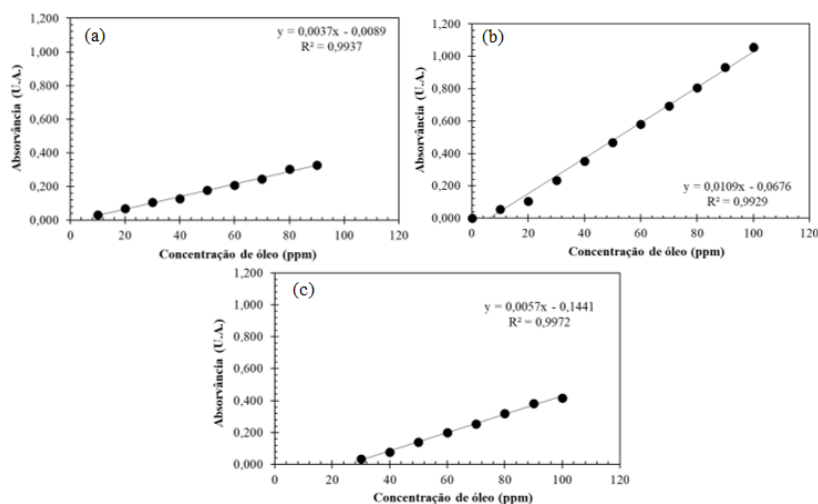


Figura 1. Curvas de calibração em UV-Vis para soluções em hexano dos petróleos (a) A, (b) B e (c) C.

A **Figura 2** mostra os dados de TOG experimentais *versus* os de TOG teóricos para água oleosa sintética preparada em diferentes concentrações para os três petróleos. Os valores experimentais de TOG ficaram muito próximos dos teóricos para todos os óleos em todas as concentrações de óleo. Não foi possível determinar o TOG para as concentrações teóricas de 10 e 20 ppm do petróleo C, mostrando que para este petróleo o método utilizado não possui sensibilidade.

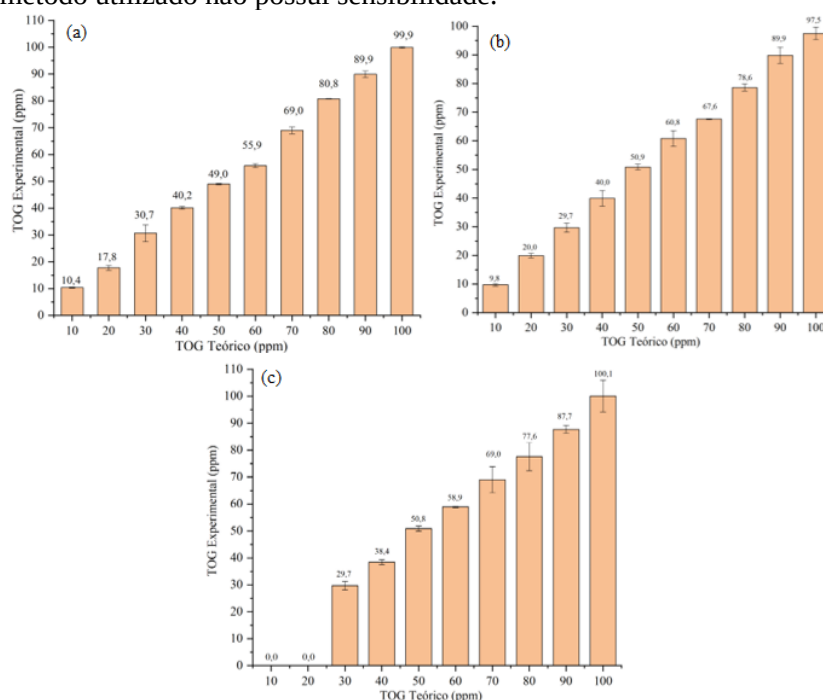


Figura 2. Valores de TOG obtidos por espectroscopia UV-VIS para água oleosa com concentração teórica de óleo na faixa de 10 a 100 ppm. Água oleosa preparada com agitação manual: (a) água oleosa com petróleo A, (b) água oleosa com petróleo B e (c) água oleosa com petróleo C. O petróleo foi extraído com n-hexano.

Determinação de TOG por gravimetria B

A **Figura 3** mostra os resultados da gravimetria B usando n-hexano como solvente de extração. Os valores TOG determinados foram inferiores aos teóricos. Em geral, os valores determinados para o

Petróleo A foram superiores aos do petróleo B e C. Este resultado provavelmente se deve às diferentes características dos óleos, quanto mais leve (presença de compostos mais voláteis) o petróleo maior foi a diferença entre o valor teórico e o experimental.

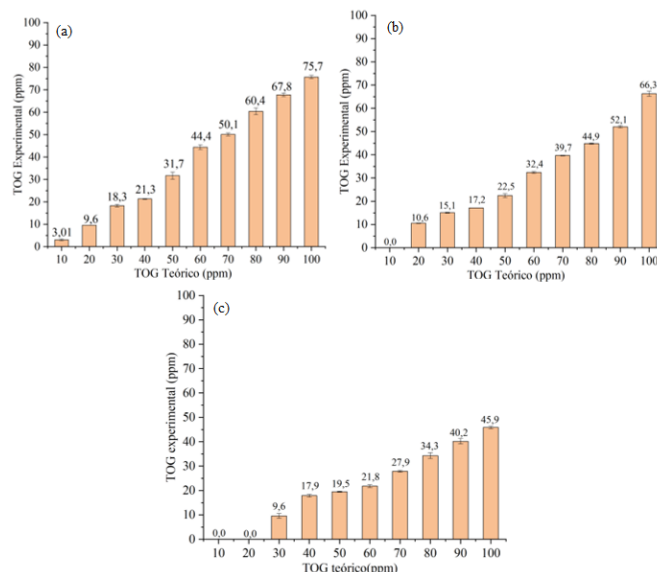


Figura 3. Valores de TOG obtidos por gravimetria B para água oleosa com concentração teórica de óleo na faixa de 10 a 100 ppm. Água oleosa preparada com agitação manual: (a) água oleosa com petróleo A, (b) água oleosa com petróleo B e (c) água oleosa com petróleo C. O petróleo foi extraído com n-hexano.

A **Figura 4** mostra os resultados de correlação entre os métodos de TOG por espectroscopia UV e gravimetria B. Todas as correlações obtidas foram bem semelhantes entre si, com os coeficientes determinados com valores de 0,9895, 0,9697 e 0,9847 para os petróleos A, B e C, respectivamente. Esses valores estão dentro do esperado, uma vez que as análises de TOG realizadas em todas as concentrações forneceram resultados bem semelhante para os petróleos estudados.

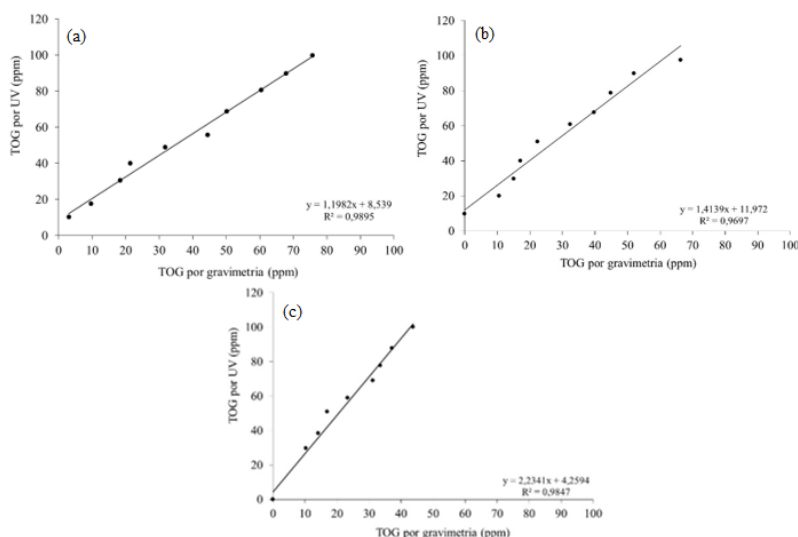


Figura 4. Correlação obtida entre os métodos de TOG por UV e Gravimetria: (a) petróleo A, (b) petróleo B e (c) petróleo C.

Conclusões

O método gravimétrico forneceu valores de TOG experimentais mais distantes dos valores teóricos esperados, isto foi atribuído às perdas relacionadas ao método gravimétrico associadas à presença de compostos mais voláteis nos petróleos mais leves.

Os valores de TOG experimental determinados por espectroscopia UV-VIS ficaram mais próximos dos valores teóricos, sendo que o petróleo C apresentou sensibilidade somente em concentrações acima de 30 ppm. Os resultados de correlação entre os métodos de espectroscopia UV e gravimetria para cada petróleo em separado, forneceram bons coeficientes de correlação. Deste modo, a espectroscopia de UV-VIS se mostrou uma técnica muito promissora para a determinação de TOG em águas produzidas para os três petróleos leves utilizados neste trabalho, sendo uma técnica mais simples e rápida que a gravimetria.

Agradecimentos

Equinor, ANP, CNPq (303583/2019-3) e FAPERJ (E-26/200.974/2021).

Referências Bibliográficas

- ANP. Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural. Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2020/2020-02-boletim.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2023.
- AMCAPHA/AWWA/WEF, STANDARD METHODS COMMITTEE OF THE AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 23ªed. Washington D.C., APHA Press, 2018.
- ASTM - American Society for testing and Materials. ASTM D 4052: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. ASTM International, Philadelphia, 2018.
- ASTM - American Society for testing and Materials. ASTM D 4377: Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. ASTM International, Philadelphia, 2018.
- CONAMA, Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 393. Diário Oficial 2007.
- DA SILVA, C. M.F. et al. Correlation between Methods to Determine Total Oil and Grease in Synthetic Oily Water Using Heavy Oil: Gravimetry vs Fluorimetry. Industrial & Engineering Chemistry Research, 61, 50, 18243-18249, 2022.
- FAKHARIAN H, GANJI H, NADERIFAR A. Saline produced water treatment using gas hydrates. J. Environ. Chem. Eng., 5, 4269-4273, 2017.
- USEPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 1664, Revision B: n-Hexane Extractable Material (HEM, Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM, Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry. Washington D.C., 2010.
- VIEIRA, VM. Água produzida no Segmento onshore de petróleo - caracterização de cenários na Bahia e prospecção de soluções para gerenciamento. 2011. Dissertação. UFBA, Bahia, 2011.