

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação da Aplicação da Técnica de Radiação por Microondas na Extração de Óleos e Graxas em Água Produzida.

AUTORES:

Bezerril, R.H.; Ramalho, A.M.Z.; Souza, K.R.; Lopes, V.S.M.; Silva, D.R.; Figueredo, K.S.L.;
Pontes, J.P.S.D.; Xavier, D.K.S.;

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rio Grande do Norte (UFRN) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo (PPGCEP).

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás-5ºPDPEPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPEPETRO.

AVALIAÇÃO DA APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE RADIAÇÃO POR MICROONDAS NA EXTRAÇÃO DE ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA PRODUZIDA.

Abstract

In determining the Oils and Greases contents (TOG), one of the most important step is the extraction procedure, because at this stage occur the segregation of oils and greases from water produced. It is noteworthy that some samples with low levels of TOG in their composition often are not determined by the standard method of reference. In this case, it is essential the availability of a technique that allows the detection and quantification of these low levels. For this reason, this work aims to optimize the determination of oils and greases using a technique of microwave extraction, followed by the determination in the Infrared Spectrometry through the analyzer Infracal TOG/TPH. The evaluation of the efficiency of the proposed methodology was performed by comparison with the conventional technique whose the extraction of organic matter (oils and greases) is done by manual agitation. However, the basic principle of the technique by microwave radiation is in the process of heating/cooling the sample to promote a more efficient extraction of organic matter. The two techniques were evaluated through the following parameters: sample-solvent proportion and time of extraction at 2, 4 and 6 minutes. According to the comparison of results between them, was observed that the replacement of manual extraction by microwave one was more efficient.

Introdução

O Teor de Óleos e Graxas (TOG) constitui um dos parâmetros ambientais de maior relevância para a indústria de petróleo. Os limites estabelecidos para este parâmetro são recomendados pela Resolução 393 de agosto de 2007 do CONAMA, cujos limites de óleos e graxas para o descarte de água produzida em plataforma devem obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

Para o monitoramento deste parâmetro se faz necessário o uso técnicas analíticas eficientes que possam avaliar os possíveis impactos causados pela atividade petroquímica. Frente a isso, surgem pesquisas com o intuito de otimizar a determinação de TOG em água produzida.

Como foco desse trabalho, foi realizado uma avaliação de comparação entre dois métodos de extração: um pela técnica manual e o outro pela radiação por microondas. Segundo (COELHO, 2002 apud KINGSTON, 1986), a introdução de digestores baseados em radiação por microondas foi uma importante inovação para o tratamento de amostras.

A energia microondas é uma radiação eletromagnética não-ionizante que provoca movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou rotações de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna (ARRUDA, 1997 apud KINGSTON, 1988).

Além disso, ocorre o aquecimento do material exposto, devido à radiação MO que é função da interação da onda eletromagnética com o dipolo elétrico da molécula. Quando o campo é aplicado, as moléculas que

possuem momento de dipolo elétrico tendem a se alinhar com o campo. Quando o campo que provocou a orientação dos dipolos moleculares é removido ocorrerá uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas tenderão a voltar ao seu estado anterior, dissipando a energia absorvida na forma de calor. (COUTINHO *et al.*, 2005).

O Digestor por Microondas usado neste trabalho, consiste em um sistema fechado que dispõe dentro da cavidade múltiplos reatores conhecido como frascos digestores. Neste sistema, a amostra e o solvente de extração são colocados no frasco de reação, que são transparentes a microondas e são fechados para que os vapores gerados durante o processo de irradiação aumentem a pressão e a temperatura e assim aumente a eficiência da extração, além de evitar contaminação entre as amostras, perdas de analitos e escapamento de vapores agressivos ao equipamento, ao operador e ao ambiente.

Neste sentido, esse trabalho propõe implementar uma nova metodologia de extração, que utiliza um digestor por microondas para aumentar a eficiência da determinação do TOG.

Metodologia

Reagentes

Neste trabalho foi utilizado o Ácido Clorídrico para preservação da amostra e o solvente N-Hexano grau HPLC para extração da matéria orgânica.

Equipamentos

Digestor por Microondas

O equipamento utilizado para a metodologia proposta foi o Digestor por Microondas modelo DGT 100 Plus da Provecto Analítica (Figura 01) com uma potência de 800 watts. Neste sistema as microondas são orientadas para dentro de uma cavidade, que as isola do meio exterior. As paredes metálicas refletem as microondas dentro da cavidade e estas interagem com os frascos contendo as amostras. Os frascos são selados para que os vapores gerados durante o processo de irradiação elevem a pressão e a temperatura e assim aumentem a eficiência da digestão. Um prato giratório recebe os frascos durante o processo de irradiação, rodando em movimentos contínuos no sentido horário e anti-horário em ângulos de 180°, para compensar a distribuição heterogênea das microondas no interior da cavidade.



Figura 01: Digestor por microondas, modelo DGT 100 Plus da Provecto Analítica.

Analizador Infracal TOG/TPH

A determinação do teor de óleos e graxas através da Espectrometria na região do Infravermelho se baseia na medição da absorbância referente às ligações carbono-hidrogênio, contidas nos hidrocarbonetos. O equipamento (Figura 02) opera com uma plataforma de cristal que refere a transmissão da fonte até o receptor após a evaporação da amostra que é colocada na plataforma com uma seringa de 50µL. A absorbância da amostra é comparada com a absorbância de extrato de soluções de referência de concentrações conhecidas quando realizada a curva de calibração antes adicionada no equipamento.



Figura 02: Infracal TOG/TPH, modelo plataforma, marca WilKs Interprise.

Procedimento Experimental

A metodologia para as duas técnicas de extração de óleos e graxas foram realizadas variando os seguintes parâmetros: tempo de extração e a proporção de amostra e de solvente. Essa proporção foi determinada de acordo com a limitação dos frascos digestores. Devido a isso, não foi possível usar a proporção 1 (solvente) : 10 (amostra), quantidade sugerida pela metodologia do manual do equipamento Infracal TOG/TPH da Wilks Enterprise reconhecida pela ASTM e EPA. Portanto, foi necessário aplicar outras proporções, de 1:1 e 1:3, tanto para a manual, como por microondas. Além dessas proporções, também foram testados diferentes variações de tempo de extração (2, 4 e 6 minutos).

Resultados e discussão

A Tabela 01 mostra todas as condições de extração submetidas na análise de 5 amostras distintas como tipo de extração, proporção solvente:amostra e tempo de agitação.

Tabela 01: Condições dos ensaios para extração de óleos e graxas em água produzida.

	EMP	EMO	EMO	EMO	EMA	EMA	EMA	EMO	EMO	EMO	EMA	EMA	EMA
Amostras	1:10	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1	1:1
	3min	2min	4min	6min	2min	4min	6min	2min	4min	6min	2min	4min	6min
1	10	91,3	161,8	31,4	7,26	22	30	75,3	88,7	52	30	22	30
2	8	12,11	11	12,1	7,26	9	10	37,6	32	30	30	25,3	27,6
3	10	9,5	12,8	15	10	10	10	33	30	74,3	22	21	22
4	11	39,8	21,7	41,4	9,5	10,6	12,5	37,6	42	74,3	40	28,6	32
5	10	17,7	20	22,2	17,9	15	16,5	30	36,6	46,6	30	32	52
Média	9,8	34,1	45,5	24,4	10,4	13,3	15,8	42,7	45,9	55,4	30,4	25,8	32,7

Pelos valores das médias independentes nas condições descritas na Tabela 01 acima é possível observar que todas as modificações geraram resultados melhores que a Extração Manual Padrão reconhecida pela EPA e ASTM. Verificando que existe limitação nesta técnica no que diz respeito à eficiência de extração de óleos e graxas.

A Figura 03 apresenta os resultados das concentrações médias obtidas das extrações manual padrão, manual adaptada e microondas em função do tempo e proporção. Pode-se observar que a extração por microondas na proporção de 1:1 e 6 minutos obteve melhor eficiência de extração.

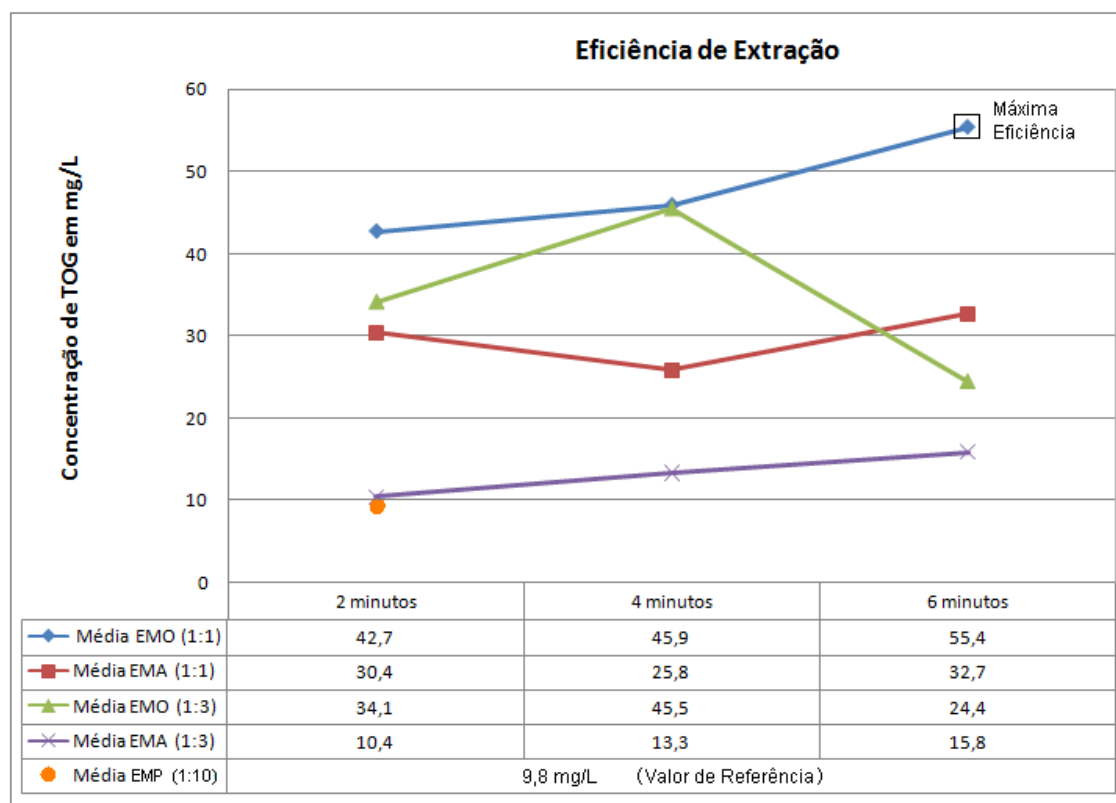


Figura 03: Eficiência das extrações padrão, manual adaptada e microondas.

Isto significa que, se um analista utilizar a técnica de extração padronizada pelo manual do equipamento Infracal TOG/TPH da Wilks Enterprise reconhecida pela ASTM e EPA, ele estaria subestimando a concentração real de óleos e graxas de uma amostra. Comparando os valores médios das técnicas de extração manual padrão e extração por microondas (1:1 e 6 minutos), esta última se mostrou 5,6 vezes mais eficiente, comprovando a limitação da técnica de extração manual.

Tomando por base a Resolução CONAMA 393/07 da legislação brasileira, o valor médio de óleos e graxas obtido da extração manual padrão (9,8 mg/L) estaria dentro dos padrões permitidos, enquanto que o valor médio obtido da extração por microondas na proporção 1:1 e 6 min (55,4 mg/L) estaria acima do permitido por lei.

Conclusões

As amostras de água produzida foram digeridas por radiação em forno de microondas com uma potência de 800 watts nos tempos de 2, 4 e 6 minutos cada proporção. A eficiência do método foi avaliada de forma comparativa entre as técnicas diferenciadas: manual (a técnica convencional) e por digestão (a técnica proposta). Os resultados obtidos pelo método proposto mostraram-se bem satisfatórios em todos os tempos e proporções quando comparados com metodologia de extração manual. O tempo de 6 minutos na proporção 1:1 foi o que apresentou maior eficiência de extração de óleos e graxas. A técnica de extração por microondas apresentou algumas vantagens, tais como: maior rapidez no preparo da amostra; menor manipulação das amostras; minimização nos erros das medidas e menor consumo de reagentes. A versatilidade desta técnica tem mostrado que seu uso em laboratórios de análises será imprescindível nos próximos anos.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer a Petrobras, a ANP, ao NUPEGN e ao PPGCEP pelo apoio na execução desse trabalho.

Referências

- COELHO, L.M.; COELHO, N.M.M. Digestão em microondas: uma nova proposta para o tratamento de amostras. Disponível na internet: www.propp.ufu.br/revistaeletronica/edicao2002/B/DIGESTAO.PDF. Acesso em: 20 Jun.2008.
- ARRUDA, M.A.Z.; SANTELLI, R.E. Mechanisation in sample preparation by microwaves: the state-of-the-art. Disponível na internet: www.scielo.br/pdf/qn/v20n6/v20n6a12.pdf. Acesso em: 10 Nov.2008.
- COUTINHO, R.C.C. et al. Avaliação da aplicação da tecnologia de microondas no aquecimento de diferentes emulsões água / petróleo. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.
- BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 357 de 17 de março de 2005.
- BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução 393 de 08 de agosto de 2008.
- BEZERRIL, R.H. Caracterização do Teor de Óleos e Graxas em Água Produzida Sintética e Real pela Técnica de Espectrometria na Região do Infravermelho. 2008. 20f Monografia – DQ/UFRN, Natal, 2008.
- DUARTE, J.P.S. et al. Planejamento Fatorial. 2008. 11f. Trabalho (mestrado) – Departamento de Química, UFRN, Natal, 2008.

GARCIA, R.B. Impactos Ambientais Causados por Atividades Petrolíferas. Departamento de Química/ UFRN. Natal, 2005.

JUCÁ, T. D. A. Comparação de Metodologias para Análises de Teor de Óleos e Graxas (TOG) em águas de produção. 2007. 55f. Monografia -DEQ/ UFRN, Natal, 2007.

INSTITUTO DE FÍSICA/ UFRGS. O Espectro eletromagnético. Disponível na internet: <http://www.if.ufrgs.br/oei/cgu/espec/intro.htm>. Acesso em: 20 dez. 2007.

NASCIMENTO, Alexandre R. Avaliação do desempenho do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por detecção no infravermelho. 2003. 100f. Dissertação (mestrado) - Departamento de Metrologia para a Qualidade Industrial, PUC, Rio de Janeiro, 2003.

MEDEIROS, Miguel. Infravermelho. Disponível na internet: <http://zeus.qui.ufmg.br/~quipad/ino/index.html>. Acessado em: 20 dez. 2007.

MENDONÇA, M.L.T.G. Metodologia para determinação de metais em sedimentos utilizando microondas com frasco fechado e análise estatística multivariada das concentrações de metais em sedimentos da bacia de campos. Disponível na Internet: www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br. Acessado em: 02 ago. 2008.

PAIM, A.P.S. et al. Digestão de amostras em águas residuárias para determinação de fósforo. Revista Analytica•Agosto/Setembro2004•Nº12

PROVETTO ANALÍTICA, Manual de Operação: Sistema de Digestão de Amostras por Microondas – modelo DGT 100 Plus. Jundiaí, 2008. 78p.

QUEIRÓS, Y. G. C. et al. Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador, 2005.

SKOOG, Douglas A. et al. Capítulo 16: Introdução a Espectrometria no Infravermelho. In: SKOOG, Douglas A. et al. Princípios de Análise Instrumental. 5ª Edição. Porto Alegre : Bookman, 2002, 836p.

WIKLS ENTERPRISE, Inc. User's Guide:Infracal TOG/TPH Analyzer –Model HATR-T2 and CH. 4º Revisão. South Norwalk, 2003. 35p.