

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



TÍTULO DO TRABALHO:

EXTRAÇÃO POR MICROEMULSÃO DE ÓLEO DIESEL EM SOLO ARENOSO

AUTORES:

Luiz Antonio do Nascimento¹, Tereza Neuma de Castro Dantas, Eduardo Lins de Barros Neto, Joselisse Soares de Carvalho Santo.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPGEQ/UFRN

Campus Universitário Lagoa Nova, Natal, RN. CEP: 59072-970

¹luiznascimento@eq.ufrn.br

EXTRAÇÃO POR MICROEMULSÃO DE ÓLEO DIESEL EM SOLO ARENOSO

ABSTRACT

During much time the ground used as a residue stowage, effluent contaminates or among others pollutant. The remediation process is a form of ground recovery that had suffered some type of aggression. The types are many and the application of each one depends on each residue. For used removal of oil or its derivatives surfactant, vapor, water etc. could be. The microemulsified systems are formed by three components: water, organic phase and a surfactant/cosurfactant pair; among its main characteristics can be detached its transparency, its stability and its capacity of adsorption. This work had as objective to analyze the capacity of the microemulsified system to remove the very typical oil diesel commercial of ground arenaceous of the city of Natal (RN) by means of a study in column. The results had been favorable, the microemulsified system obtained to recoup about 30%.

Keyword: microemulsion, soil remediation, diesel

INTRODUÇÃO

Os postos revendedores de combustíveis foram considerados uma grave ameaça à saúde da população de Natal (RN), devido aos seus reservatórios subterrâneos. Isso por que a maioria deles apresenta tanque com vida útil ultrapassada, atualmente cerca de 25 anos. Aliais isso não é um problema local, estudos revelaram que 25% dos postos brasileiros têm seus tanques com algum grau de avaria (TIBURTIUS, 2003). Eventuais fissuras ou pequenos amassados podem danificar o reservatório, problema de solda na tubulação ou nas conexões, também. Aliada a esses problemas físicos a ação química do próprio combustível pode atacar o metal que forma o tanque.

Analisando o perfil do solo observa-se que ele organiza-se camadas horizontais, cuja dimensão e a composições mineral e a orgânica variam de uma região para outra. A zona não saturada, localizada logo abaixo da faixa de matéria orgânica é caracterizada por ser uma região isenta de água vinda de algum lençol freático que passe pelo local. Em um solo arenoso, semelhante ao encontrado na cidade de Natal (RN) (MELO e FIGUEREDO, 1990), os minerais são pequenos grãos pouco consolidados o que facilita a percolação de líquido e sua movimentação horizontal.

Natal é uma cidade extremamente dependente do aquífero sobre o qual está sentada, pois suas águas abastecem a maior parte de seus moradores bem como indústrias, empresas etc. O perigo representado pelos postos de combustíveis despertou nas autoridades do Município a ação de cobrar dos proprietários dos 110 postos, em funcionamento atualmente na cidade, a troca dos tanques com vida útil esgotada por outros com reduzido risco de vazamento (TRIBUNA DO NORTE, 2009). Esses tanques possuem uma camada mais externa de fibra que envolve todo o tanque impedindo que algum vazamento penetre no solo. Aliado a isso o mercado brasileiro já dispõe de meios eletrônicos que monitoram vazamentos inesperados.

Gouveia (2004) – utilizando informações da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) – classifica a contaminação do por combustíveis derivados do petróleo como um dos tipos mais graves e um dos mais comuns. Pois, esse é do tipo silencioso que acontece longe do alcance dos olhos das pessoas. Atualmente o Brasil conta com algumas normas (NBR) como a de número NBR-13786/2001 que versa sobre a seleção de equipamento e sistemas para instalação subterrânea de combustíveis.

Atualmente o óleo diesel é o tipo de combustível mais comercializado no Brasil. Em 2008 foram vendidos mais de 350 milhões de litro contra 266 de gasolina e 33 de álcool apenas no Rio Grande do Norte (ANP, 2008). O processo de remediação de solos contaminados é oneroso e pode não ser tão eficiente. Nos últimos anos algumas alternativas foram apresentadas sempre respeitando a particularidade de cada situação. A intenção desse trabalho é avaliar a possibilidade de retirada do óleo de locais contaminados por meio de uma aplicação *in situ*, com uma perspectiva de ser aplicado a outras áreas da indústria do petróleo.

METODOLOGIA

Os testes de permeabilidade e lavagem com o sistema microemulsionado foram realizados usando a metodologia do ensaio em coluna aberta. Para isso, a mesma foi feita em vidro transparente graduado com 50 cm de altura acima do leito que tinha 8 cm de altura (figura 1).

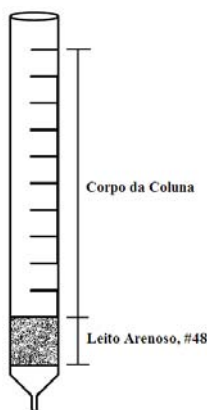


Figura 1: aparato usado no experimento

A análise granulométrica do solo foi realizada com uso de um conjunto de peneiras (serie de Tyler) com mesh variando de 35 a 200, entretanto todo o procedimento experimental foi realizado com sólidos retidos entre as peneiras de mash +35-48, o que corresponde a partículas com diâmetro médio de 0,356 mm (GOMIDE, 1983).

Para a formulação do sistema microemulsionado, inicialmente foi montado o diagrama ternário (figura 2), sendo este feito com água destilada, óleo de coco (*Cocos Nucifera L.*) saponificado (OCS), óleo diesel comercial e o cotensoativo usado foi o álcool iso-amílico (3-metil, 1-butanol) grau PA. O diagrama de fases é de fundamental importância, pois ele mostra a proporção entre os constituintes da microemulsão (FORMARIZ, 2005). A figura 2 mostra o diagrama ternário do sistema utilizado neste trabalho.

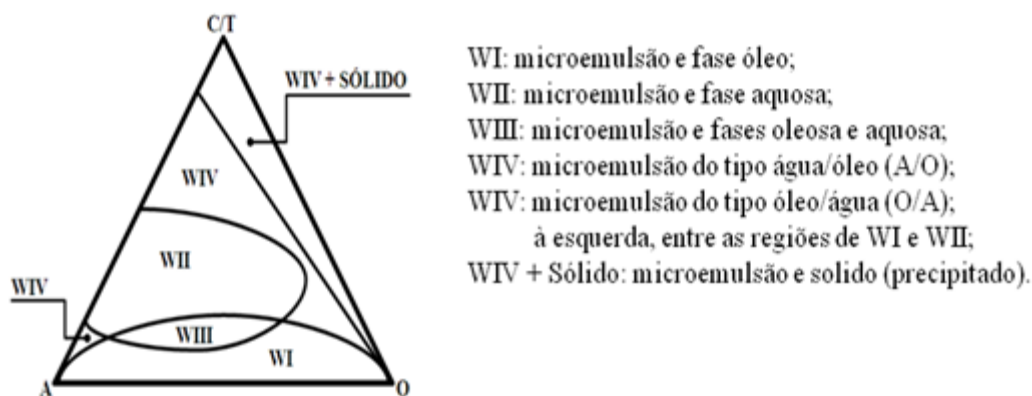


Figura 2: diagrama ternário identificando as regiões de Winsor (W)

Como o objetivo do trabalho é de obter a maior região de microemulsão possível, o diagrama da figura 2 foi selecionado a partir de estudos anteriores observando a maior região de microemulsão possível. Outro fato importante considerado foi a expressiva região de microemulsão na parte do diagrama rica em água. Outro parâmetro igualmente importante é CMC (concentração micelar crítica) que é a concentração na qual os tensoativos, dispersos na forma de monômeros, aglomeram-se formando micelas, no caso do tipo feito para esse estudo as micelas são do tipo direta (figura 3).

Os tensoativos são moléculas com uma cabeça polar e uma cauda apolar, por uma questão de afinidade a parte apolar tem preferência pela fase orgânica. Paria (2007) trabalhando com tensoativo sugere que compostos orgânicos, como óleo diesel, podem ser removidos do solo quando a concentração de tensoativo está próxima da CMC.

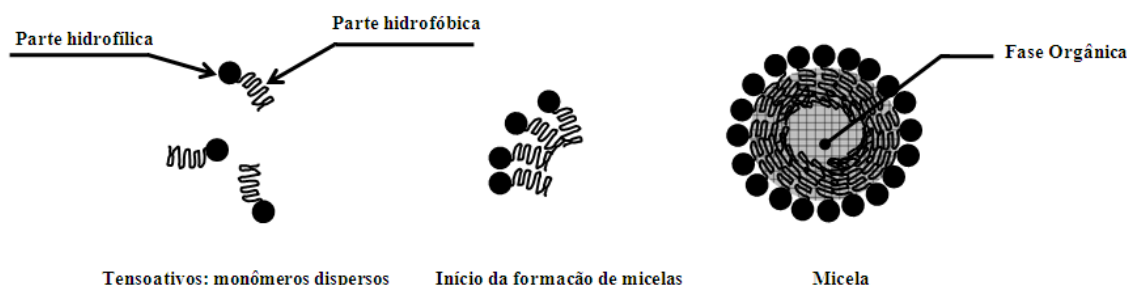


Figura 3: exemplo da formação de micela direta

O tensoativo usado em todos os procedimentos foi sintetizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT). Para tanto o óleo de coco bruto sofreu reação de saponificação usando como base forte a soda cáustica (hidróxido de sódio – NaOH).

A determinação do diesel extraído foi comprovada pela leitura dos dados de absorvância no espectrofotômetro de absorção molecular no comprimento de onda (λ) de 350 nm.

A amostra de solo colocada na coluna estava inicialmente seca e isenta de qualquer sujeira, a contaminação simulada foi realizada na própria coluna e tinha como finalidade medir permeabilidade do leito bem como simular a percolação do diesel numa região não saturada.

Para isso a coluna foi totalmente preenchida com o diesel o que possibilitou a medição da vazão além de garantir a contaminação total do leito. Ao final tem-se o leito contaminado com uma quantidade conhecida de diesel. Igualmente foi feito com a microemulsão, ou seja, toda a coluna foi preenchida e alíquotas em função da altura foram coletadas para avaliar o teor de óleo recuperado.

O processo de lavagem do solo contaminado foi realizado com o sistema microemulsionado preparado sem a presença da fase orgânica (o óleo) sendo observada a razão $C/T = 2$ e 35% em massa. Para se ter um melhor acompanhamento do processo, frações do líquido eram recolhidas, ou seja, à medida que nível abaixava à determinada altura recolhia-se uma amostra para análise espectrofotométrica. A altura do líquido representou a variação de pressão manométrica do processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com auxílio da equação de Darcy Eq. (1), utilizando o diesel como fluido percolante foi possível calcular a permeabilidade absoluta do leito.

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \Delta P} \quad (1)$$

Sendo: “K” é o coeficiente de permeabilidade (mD), “Q” a vazão (cm^3/s), “ μ ” a viscosidade do diesel (cP), “L” a altura do leito (cm), “A” a área da seção transversal do leito (cm^2), ΔP a diferença de pressão (atm).

Plotando o gráfico da vazão de diesel pela variação da pressão hidrostática (figura 4) foi possível calcular o coeficiente de permeabilidade.

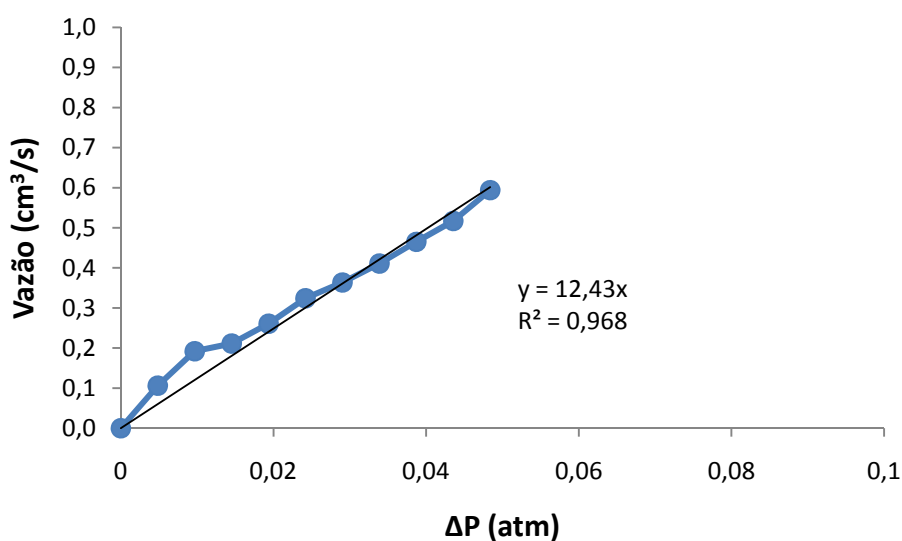


Figura 4: vazão de diesel pela variação de pressão hidrostática da coluna de líquido

Trabalhando a equação (1), combinada com a análise do gráfico da figura 4 pode-se calcular a permeabilidade absoluta.

$$\frac{Q}{\Delta P} = \alpha = K \frac{A}{\mu L}$$

$$K = \alpha \frac{\mu L}{A}$$

Sendo “ α ” o coeficiente angular da reta.

Para o presente estudo o leito submetido à contaminação artificial por diesel apresentou permeabilidade absoluta igual a:

$$K = 24,41 \text{ mD}$$

A montagem o diagrama de fase pseudo-ternário foi o primeiro e um dos pontos mais importante para a formulação da microemulsão, foram testadas várias razões C/T e a que melhor se adequou as condições desse trabalho foi a razão C/T= 35%.

A análise espectrofotométrica mostrou que o sistema microemulsionado consegue arrastar o óleo diesel do solo com sucesso. De todo o diesel que o contaminou mais de 90% foi retirado.

CONCLUSÃO

A microemulsão mostrou ser uma alternativa simples e eficaz na solução de um problema grave que pode por em risco a saúde e/ou a vida de pessoas: a contaminação do solo por combustíveis derivados do petróleo oriundos de reservatórios subterrâneos em postos revendedores de combustíveis. Entretanto, esse potencial pode ser melhor explorado de forma a garantir melhor eficiência para arrastar o óleo diesel e possibilidade de uso in situ.

AGRADECIMENTOS

UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), LTT (Laboratório de Tecnologia de Tensoativos).

REFERÊNCIA

- ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Vendas, pelas Distribuidoras, dos Derivados Combustíveis de Petróleo (metros cúbicos).** Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp>. Acesso em: 20 jan. 2008
- DANTAS, T. N. C., M. C. P. A. Moura, A. A. Dantas Neto, F. S. H. T. Pinheiro, E. L. Barros Neto. THE USE OF MICROEMULSION AND FLUSHING SOLUTIONS TO REMEDIATE DIESEL-POLLUTED SOIL. **Brazilian Journal Of Petroleum And Gas**, Natal, n.1, vol.1, p.26-33, 2007.
- FORMARIZ, Thalita Pedroni, Maria Cristina Cocenza Urban, Arnóbio Antônio da Silva Júnior, Maria Palmira Daflon Gremião, Anselmo Gomes de Oliveira¹. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, Araraquara, n.3, vol. 41, p.301-313, 03 jul. 2005.
- GOMIDE, Reinaldo. **Operações Unitárias: 1º volume: operações com sistemas sólidos granulares.** São Paulo: Câmara Brasileira do Livro, 1983.
- GOUVEIA, Jorge Luiz Nobre. **Atuação de equipes de atendimento emergencial em vazamentos de combustíveis em postos e sistemas retalhistas.** 2004. 214 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- LANGE, K. Robert. **Surfactants: a practical handbook.** Munich: Hanser/gardner, 1999.
- MELO, J.G.; FIGUEREDO, E.M.. **Comportamento hidráulico e vulnerabilidade do sistema aquífero dunas/barreira à poluição na área de Natal (RN).** Rev. Ág. Subt., n. 13, p.97-110, ago. 90.
- PARIA, Santanu. Surfactant-enhanced Remediation of Organic Contaminated Soil and Water. **Advances in Colloid and Interface Science**, Orissa, n. 138, p.24-58, 17 nov. 2007.
- TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PERALTA-ZAMORA, Patricio; LEAL, Elenise Sauer. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR BTXS E PROCESSOS UTILIZADOS NA REMEDIAÇÃO DE SÍTIOS CONTAMINADOS. **Quím. Nova**, Curitiba, n.3, p.441-446, 09 out. 2003.
- TRIBUNA DO NORTE (Natal). **Postos de combustíveis têm prazo para aderir pacto para aderir "tanque ecológico".** Disponível em: <<http://tribunadonorte.com.br/noticias/104468.html>>. Acesso em: 28 abr. 2009.