

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Remoção de Óleo Pesado adsorvidos em Rocha Calcária Utilizando Sistema Microemulsionado.

AUTORES:

Tereza N. de C. Dantas¹, Afonso A. Dantas Neto², Cátia G. F. T. Rossi¹, Flavia F. Viana¹, Giliane Cristina M. do N. Santos¹

INSTITUIÇÃO:

1 – Departamento de Química – Universidade Federal do RN

2 – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do RN

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Remoção de Óleo Pesado adsorvidos em Rocha Calcária Utilizando Sistema Microemulsionado.

Abstract

This paper aims to study the removal of heavy oil fractions adsorbed on limestone, through a microemulsion system. The limestone sample was collected on the region of Touros/RN, and was characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG) and BET surface (BET). The heavy oil was obtained from the field of Fazenda Belém, also in Rio Grande do Norte. The microemulsion system was UT L9 (sufactant - T), butanol (cosurfactant - C), Kerosene (Oil phase - Fo) and ADT (aqueous phase - Fa) (Castro Dantas et al., 2010). The percentages of C / T tested were 20%, 30% and 40%. The tests were carried out remediation under constant stirring in a 1:4 ratio, with a range of time of 1 minute, 30 minutes, 60 minutes and 120 minutes. The removal efficiency was above 85% for all percentages tested. At the end of the experiment was a comparison with the work of Castro Dantas et al. (2010), where this microemulsion system was tested for removal of heavy fractions of oil in sandstone formation Assu (localized region of the Assu / RN) and Botucatu (located in the Campos / RJ). It was found that the same microemulsion system can be used to remedy limestones and sandstones with similar efficiency, and the SME are a great alternative to removal oil heavy fractions from these rocks.

Introdução

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos encontrada em rochas reservatórios. Os reservatórios podem ser arenitos de formação Assu (localizado no RN), calcários (Trairí – CE), e mais recentemente foi descoberto na camada de Pré-Sal (Santos – ES). A atividade petrolífera além de facilitar a vida humana, é conhecida por causar problemas ambientais, como derramamentos e vazamentos que podem acontecer durante a produção ou transporte do óleo, seja em solo ou mar, e quando isto ocorre, providências devem ser tomadas a fim de minimizar seus efeitos. (Oliveira et al., 2004).

Inúmeros trabalhos na literatura tratam sobre remediação de solos contaminados com material orgânico através de soluções tensoativas, por apresentar características hidrofílicas e lipofílicas. Por esta razão, os tensoativos migram para a interface óleo/água, causando uma redução da tensão interfacial, facilitando a remoção do contaminante. (Castro Dantas et al., 2010; Rossi et al., 2006; Oliveira et al., 2004). Na literatura alguns trabalhos utilizam tensoativos em sistemas microemulsionados (SME), sendo considerado como uma alternativa eficaz na remediação de contaminantes em arenitos. Sistema microemulsionado pode ser definido como uma dispersão transparente de dois líquidos imiscíveis estabilizados por um agente tensoativo, sendo constituído por quatro constituintes: tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa. Eles são formados espontaneamente (termodinamicamente favorável) e apresentam alta estabilidade. (Castro Dantas et al., 2010; Rossi et al., 2007).

Portanto, neste trabalho, foi estudado a remediação de solo calcário contaminado com óleo pesado, através de SME, comparando as eficiências de remoção em diferentes concentrações de C/T. Ao fim dos testes, foram comparadas as eficiências de remoção aqui obtidas com as de Castro Dantas et al., 2010, e verificou-se que o mesmo SME pode ser utilizado para remediar calcários e arenitos.

Metodologia

O sistema microemulsionado foi obtido a fim de se escolher os pontos na região de microemulsão a serem utilizados como extratantes, onde foi utilizado o sistema desenvolvido por Castro Dantas et al., 2010. Este sistema é composto por quatro constituintes: um tensoativo não iônico, um co-tensoativo (álcool de cadeia curta), fase óleo e fase aquosa. A obtenção deste diagrama se deu através de titulações mássicas envolvendo os constituintes citados anteriormente (Castro Dantas et al., 2010).

A amostra de óleo pesado foi obtida do campo de Fazenda Belém, situado no Estado do Rio Grande do Norte, Nordeste do Brasil.

A rocha calcária foi coletada na região de Touros/RN. Antes do início dos experimentos a rocha foi lavada, calcinada à 250°C, triturada, peneirada entre 20 e 100 mesh em um peneirador mecânico. Esta rocha foi caracterizada por MEV, FRX, DRX, TG e BET.

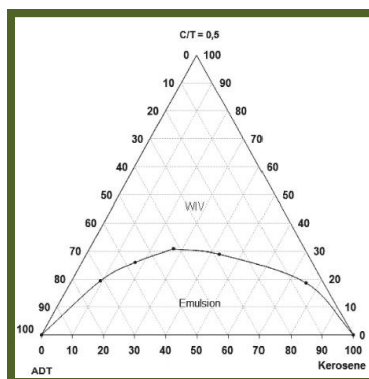
Os experimentos de remediação da rocha calcária contaminada por óleo pesado através de sistemas microemulsionados foram realizados à temperatura ambiente (28°C) sob agitação constante, em proporção de 1:4, nos tempos de 1, 30, 60 e 120 minutos.

Resultados e Discussão

Obtenção Sistema Microemulsionado

O sistema microemulsionado escolhido para se testar na remediação da rocha calcária contaminada por óleo pesado foi: Untl L9 (tensoativo-T), n-butanol (cotensoativo-C), água (fase aquosa-Fa) e querosene (fase óleo-Fo). Os pontos escolhidos na região de Winsor IV (microemulsão) através do diagrama pseudoternário (Figura 1) contém: 15% C/T, 5% Fo e 80% Fa; 20% C/T, 5% Fo e 75% Fa; 30% C/T, 5% Fo e 65% Fa; 40% C/T, 5% Fo e 55% Fa.

Figura 1 – Diagrama do sistema microemulsionado (Untl L9 / n-Butanol (C/T) + Querosene + ADT) (Castro Dantas et al., 2010)

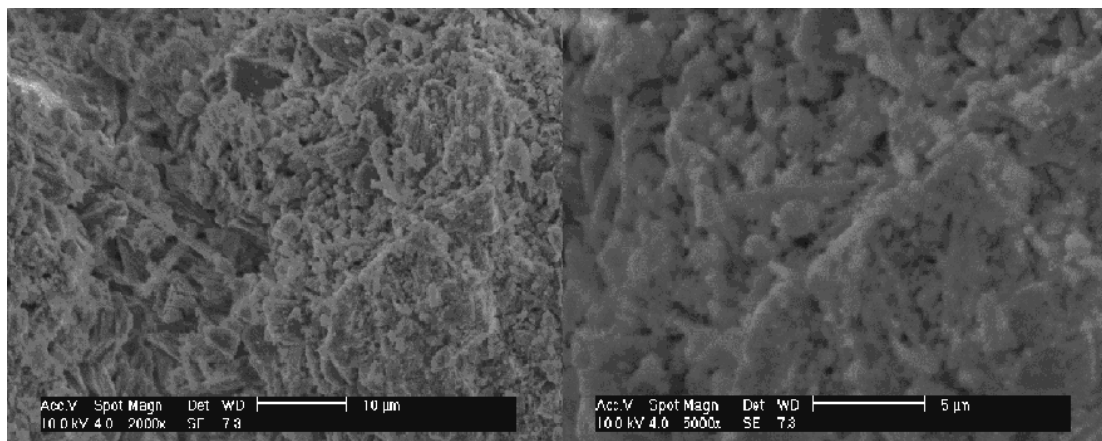


Caracterização da rocha calcária

- **MEV e TG** - Foi realizada a análise de TG da referida rocha. Esta análise busca determinar a perda de matéria que a amostra sofre devido a interação com atmosfera, vaporização ou decomposição. A análise termogravimétrica forneceu uma temperatura média de calcinação à 450°C, porém a

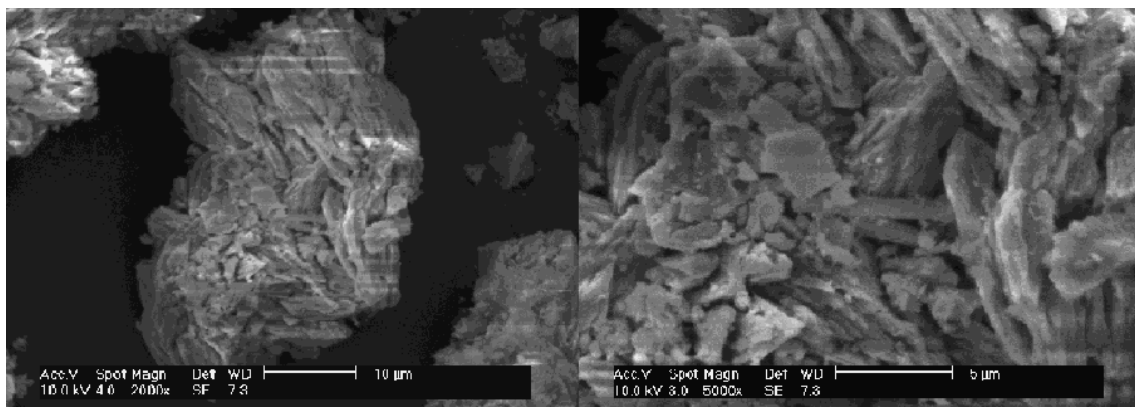
calcinação a 400°C da rocha mostrou um aspecto visual queimado e microscopicamente esta rocha perdeu poros, como observado na Figura 2.

Figura 2 –MEV da rocha calcária calcinada à 400°C



Por este motivo, foi escolhida uma temperatura de 250° C para calcinar o material. Com a escolha da temperatura de calcinação foi realizado uma nova análise no MEV, que mostra haver sido conservado seus poros (Figura 3).

Figura 3 – MEV da rocha calcária calcinada à 250°C



- **FRX e o DRX** – Através do FRX foram identificados os constituintes da rocha, conforme Tabela 1. A análise de DRX apresentou como única estrutura cristalina presente no material a calcita, confirmando que é um material calcário.

Tabela 1 – Fluorescência de raio X da rocha calcária

Metais Presentes na Rocha calcária na forma de óxidos	Porcentagem %
Cálcio	95,4502
Magnésio	2,6111
Níquel	1,9387

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- **BET** – Através desta análise foi determinada a área superficial do material de acordo com as temperaturas de calcinação (400°C e 250°C). A 400°C a área superficial foi de 0,886 m²/g e a 250°C a área foi de 1,916 m²/g, comprovando que a calcinação a 400°C diminui a porosidade da rocha.

Experimentos de remediação de óleo pesado na rocha calcária por sistemas microemulsionados

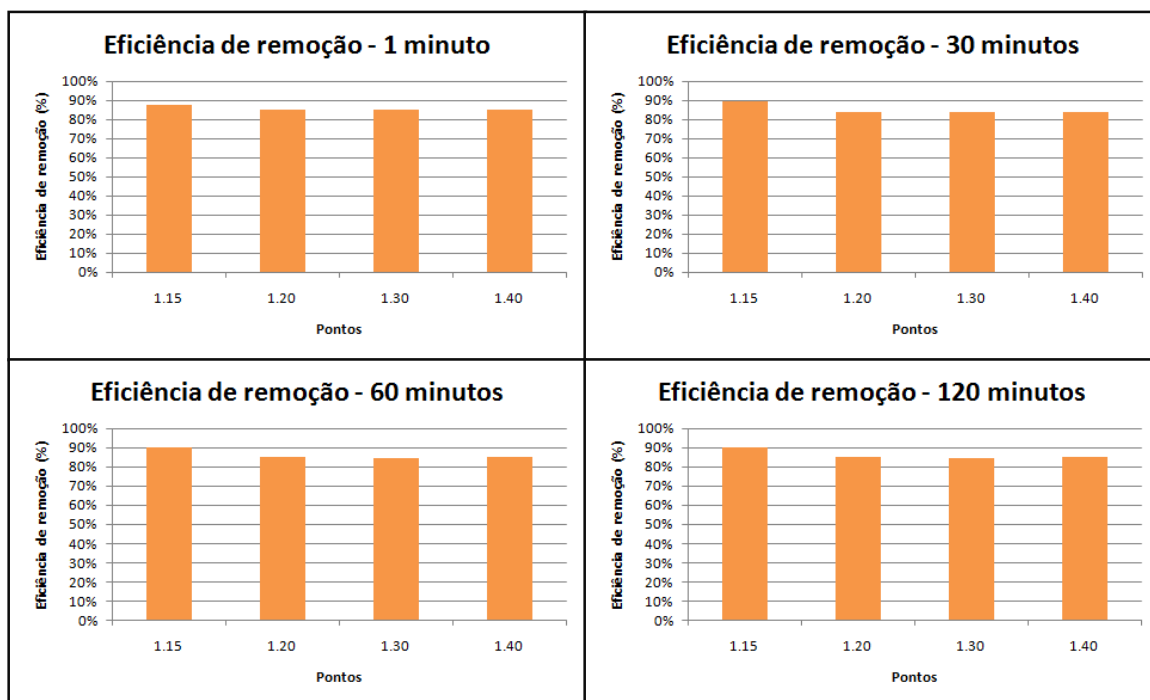
De acordo com os pontos escolhidos do sistema microemulsionado (20% C/T, 5% Fo e 75% Fa; 30% C/T, 5% Fo e 65% Fa; 40% C/T, 5% Fo e 55% Fa) foi realizado o estudo de remediação de óleo pesado na rocha. Os percentuais de matéria ativa (%C/T) mostraram eficiências diferenciadas em função do tempo de contato. Para o percentual de 20% C/T o melhor tempo para remediação foi em 120 minutos, com 86,28% de remoção; 30% C/T foi de 1 minuto, 85,91% de remoção e 40% C/T a eficiência de remediação foram semelhantes nos tempos de 120 minutos com 86,37% de remoção (Tabela 2 e Figura 4).

Já que as eficiências de remoção obtidas foram bastante próximas, testou-se um novo ponto do sistema 1 com 15% de C/T (Figura 4 - Ponto 1.15) a fim de verificar a eficiência de remoção com sistema microemulsionado em baixas concentrações de matéria ativa. Nesta concentração obtiveram-se os melhores resultados de remoção. Uma possível explicação para este fato é de que a concentração de matéria ativa é diretamente proporcional ao diâmetro de gotículas, logo quanto menor a concentração de matéria ativa, menor será o diâmetro da gotícula, o que permite uma maior interação desta com o óleo presente no solo, assim, gotículas menores aumentam a superfície de contato, o que facilita a remoção.

O fato de terem sido evidenciados diferentes eficiências com a variação do tempo e percentual de matéria ativa pode ser explicado pelo fato da formação de micelas ser dinâmica e ao entrarem em contato com o óleo, adsorvem o óleo no seio da micela, mas também relaxam e, assim, necessitam de um tempo para restabelecer o equilíbrio da extração, assumindo uma nova organização, de maior estabilidade para o sistema, encapsulando ou soltando o óleo presente na rocha.

Tabela 2 – Eficiências de remoção obtidas

		TEMPOS DE CONTATO			
		1 min	30 min	60 min	120 min
Pontos	1.15	87,60%	89,45%	89,91%	89,97%
	1.20	85,99%	84,34%	85,86%	86,28%
	1.30	85,91%	84,88%	85,53%	85,80%
	1.40	86,05%	84,89%	85,79%	86,37%

Figura 4 – Eficiência de remediação dos pontos com diferentes tempos de contato

Conclusões

Levando em consideração que as eficiências de remoção obtidas foram bastante próximas e todas acima de 84%, o sistema com menor percentual de matéria ativa (15% C/T) e no menor tempo de contato (1 minuto) foi escolhido como sendo o melhor resultado, pois já nesta concentração e tempo de contato obtêm-se uma eficiência satisfatória de remoção do óleo e com reduzidos tempos e custos operacionais. Pode-se concluir que, o sistema microemulsionado é eficaz na remediação de óleos pesados em rochas calcárias, assim como, em arenitos de formação Assú e Botucatú como foi evidenciado por Castro Dantas et al., 2010.

Agradecimentos

À Petrobras-CENPES, ANP, LTT-DQ/UFRN, NUPEG/UFRN, NUPER/UFRN, NUPPRAR/UFRN.

Referências Bibliográficas

Bonaparte, L. V. C., Neto, A. T. P., Vasconcelos, L. G. S., Brito, R. P., & Alves, J. J. N. Remediation procedure used for contaminated soil and underground water: A case study from the chemical industry. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 88, p. 372-379, 2010.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

- Castro Dantas, T. N. de, Dantas Neto, A. A., Rossi, C. G. F. T., Araújo Gomes, D. A. de, & Gurgel, A. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2312-2319. doi: 10.1021/ef900952y, 2010.
- Oliveira, M. C. K. de, Carvalho, R. M., Carvalho, A. B., Couto, B. C., Faria, F. R. D., & Cardoso, R. L. P. Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Impact on Flow Assurance. *Energy & Fuels*, v. 24, 2287-2293. doi: 10.1021/ef900927g, 2010.
- Rossi, C. G. F. T., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., & Maciel, M. A. M. Microemulsões : uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial, v. 26, p. 45-66, 2007.
- Rossi, C. G. F. T., Castro Dantas, T. N., Dantas Neto, A. A., & Maciel, M. A. M. Tensoativos : uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial, v. 25, p. 59-71, 2006.
- Khormali, F., Abtahi, A., & Stoops, G. Micromorphology of calcitic features in highly calcareous soils of Fars Province, Southern Iran. *Geoderma*, v. 132, p. 31-46, 2006.
- Limousin, G., Gaudet, J., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., & Krimissa, M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, v. 22, p. 249-275, 2007.
- Paria, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 138, p. 24-58, 2008.
- Oliveira, M. C. K., Lucas, E. F., González, G., Oliveira, J. F. Heavy oil fraction removal from sand using hydrotropes containing oil-in-water microemulsions. *Progress in Colloid and Polymer Science*, v.128, p. 288-292, doi 10.1007/b97117, 2004.
- Silva, G. C. da, Rossi, C. G. F. T., Dantas Neto, A. A., Castro Dantas, T. N., & Fonseca, J. L. C. Characterization of wormlike micellar systems using DLS, rheometry and tensiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 377, p. 35-43, 2011.