

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR SISTEMA DE MICROEMULSÃO,
UTILIZANDO ÓLEO DE COCO COMO FASE OLEOSA.

AUTORES:

Gregory Vinicius Bezerra de Oliveira, Yasmine Isis Fernandes do Nascimento,

Tereza Neuma de Castro Dantas, Afonso Avelino Dantas Neto

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

ESTUDO DO TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA POR SISTEMA DE MICROEMULSÃO, UTILIZANDO ÓLEO DE COCO COMO FASE OLEOSA.

Abstract

Produced water is characterized as the main effluent generated during the exploration of oil fields and for possessing a great amount of contaminants, among them, heavy metals, and they are very toxic and difficult to remove. The treatment of wastewater using microemulsion systems has proved to be an efficient technique. The objective of this work is to verify the efficacy of the treatment of produced water by a microemulsion system using coconut oil as the oil phase, as well as its compliance with the effluent disposal legislation (CONAMA 357/05). A synthetic produced water containing salts of barium, calcium, chromium, strontium, iron, lithium, magnesium, manganese and potassium was used to perform this study, and then a pseudoternary diagram of the system containing synthetic produced water as aqueous phase, coconut oil soap (OCS) as surfactant, n-butanol as cosurfactant, and coconut oil as the oil phase, being chosen the point 5% C/T, 10% FO, 85% FA, located in the region of Winsor II, with a lower percentage of active matter, for application in water treatment. The point was reproduced on a bench scale and after separation of the treated water the samples were analyzed by atomic absorption spectroscopy. The chosen point for extraction gave percentages of metal removal of more than 80% for most of the metals present in the produced water, such as barium, calcium, chromium, iron, magnesium and manganese. The results for strontium removal it was around 55%, and 13 % for lithium, potassium, presented a negative extraction result, this is due to the polarity of the metal, and its ionic strength that is lower than the other metals that have loads (2+), besides the competition of loads, metals such as iron and chromium that present a high effective nuclear load, increase the competition for the head of the anionic surfactant that is responsible for the ion exchange process. Considering the analyzed aspects, all the other metals present in the system, barium, chromium, strontium, iron, and manganese, had concentration levels below the maximum limit allowed by CONAMA legislation 357/05. These results show that the microemulsified system, using coconut oil as oil phase, presented excellent results using a low amount of active matter, being a good alternative for the removal of metals from produced water.

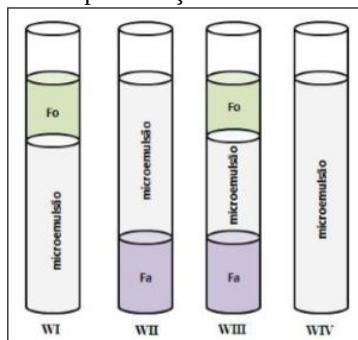
Introdução

O petróleo continua sendo uma das mais importantes fontes energéticas do mundo e sua produção gera uma grande quantidade de efluentes, a água produzida o principal efluente dessa indústria e necessita de cuidados especiais quanto ao seu manejo (AZETSU-SCOTT et al., 2006; IGUNNU & CHEN, 2012).

A água produzida é formada da mistura de água de formação e da água injetada para processos de recuperação, sendo extraídas do poço junto com o petróleo (STROMGREN et al., 1995). Devido ao alto teor de contaminantes a água produzida precisa passar por processos de tratamentos para diminuir a quantidade desses poluentes e assim dar um destino final para essa água. Os principais tratamentos da água produzida são o tratamento químico, físico, biológico, elétrico e combinação destes (THOMAS, 2001). Dentre os tratamentos químicos utilizados para o tratamento da água produzida, o uso de microemulsões vem se destacando como uma alternativa eficiente de extração dos poluentes, podendo substituir as principais técnicas utilizadas, ou ser combinadas com essas.

As microemulsões são formadas pela solubilização de dois líquidos imiscíveis na presença de tensoativos, que são moléculas que possuem em sua estrutura uma parte polar e outra apolar sendo essa característica a responsável pela miscibilização e, quando necessário, um cotensoativo, que serve para estabilizar a microemulsão. Esses sistemas são caracterizados como monofásicos, dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, e com uma baixa tensão interfacial. (MOURA, 1997; ROSSI C. G. F. T. et al., 2007). Os sistemas microemulsionados foram classificados por Winsor (1948) em quatro regiões em um diagrama pseudoternário: Winsor I, quando a fase de microemulsão está em equilíbrio com uma fase oleosa, Winsor II, quando a fase de microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa, Winsor III, quando a fase de microemulsão está em equilíbrio com a fase oleosa e a fase aquosa, e Winsor IV, que é a fase de microemulsão propriamente dita, como representado na figura 1. (MENESES, 2011).

Figura 1 - Representação das fases de Winsor.



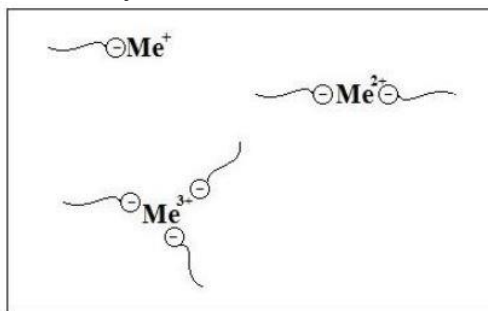
Fonte: Nascimento, 2013.

As microemulsões geralmente são representadas por diagramas que podem ser do tipo ternário, pseudoternário e quaternário. O diagrama ternário é composto por três componentes, o quaternário por quatro componentes, e o pseudoternário é composto por três componentes, sendo um dos vértices do triângulo é composto por uma razão constante de dois constituintes (MENESES, 2011).

A extração dos metais ocorre a partir da obtenção de um sistema microemulsionado na região de Winsor II, região que apresenta uma fase aquosa em excesso em equilíbrio com uma fase de microemulsão, sendo possível a extração da fase aquosa. No equilíbrio de WII a fase microemulsionada é formada por gotículas de água que estão envolvidas por uma membrana contendo o cotensoativo, os cátions metálicos da água, e os ânions dos tensoativos os quais são os responsáveis pela remoção dos metais (OLIVEIRA, 2014).

As interações formadas entre os tensoativos e os metais são representadas na figura 2.

Figura 2 - Interações entre tensoativos aniônicos e metais,



Fonte: Oliveira, 2014.

A extração de cátions metálicos da água produzida pode então reduzir a quantidade destes poluentes para níveis aceitáveis para o descarte. O objetivo deste trabalho é avaliar a eficiência da extração de metais pesados na água produzida por sistema microemulsionado na região de Winsor II, utilizando óleo de coco como fase oleosa, por ser um óleo vegetal abundante na região nordeste,

Metodologia

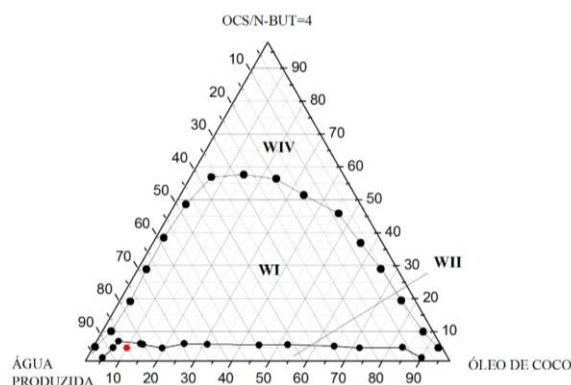
O preparo da água produzida sintética foi feito baseado nas concentrações de metais contidas na água produzida de Campos (NASCIMENTO, 2014). Inicialmente foi feita uma solução salina (10L) de NaCl à 2000 ppm e as soluções de cada sal de metal foram preparadas separadamente: 100mL de uma solução padrão de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ à 2,15g/L (vetec, 98%) e Li_2SO_4 à 6,91 g/L (vetec, 98%), 250mL de solução padrão contendo $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 2,85 g/L (Dinâmica, 99%), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 9,20 g/L (Vetec, 98%), SrSO_4 à 26,64 g/L (Êxodo, 99%), e BaCl_2 à 7,99 g/L (Vetec, 99%), 1L de solução padrão de K_2SO_4 à 6,26 g/L (Vetec, 99%), e 1L de solução padrão contendo soluções de CaCl_2 à 45,96g/L (Vetec, 99%) e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 44,50g/L (Vetec, 99%). Em seguida, todas as soluções foram misturadas em uma bombona de 10 litros e foi feita a adição de 20g de petróleo do Campo Marítimo de Ubarana – Macau/RN, sob agitação constante de 4000rpm, utilizando o homogeneizador (TECNAL TE-102), visando a emulsificação do óleo (OLIVEIRA et al., 2016).

Após a síntese da água produzida, construiu-se um diagrama pseudoternário, usando óleo de coco como fase óleo (FO), água produzida sintética como fase aquosa (FA), n-Butanol como cotensoativo e óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo, em uma razão C/T=4. O método para construção dos diagramas de fases foi baseado na titulação gravimétrica entre os componentes, a fim de se obter as proporções mássicas entre eles (RAMOS, 1996; MOURA, 1997; NASCIMENTO et al., 2013). Conforme se executava a titulação e ocorria a variação do aspecto do sistema, os tubos eram pesados e a massa registrada no diagrama, para que assim fossem delimitadas das regiões de Winsor.

Foi escolhido um ponto de Winsor II dentro do diagrama pseudoternário feito para o estudo e separada a fase aquosa deste para as análises de concentrações de bário, cálcio, cromo, estrôncio, ferro, lítio, magnésio, manganês e potássio. As concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado, no NUPPRAR/UFRN, seguindo procedimentos internos e as normas APHA 4110 e APHA 2320.

Resultados e Discussão

O diagrama pseudoternário obtido para o sistema composto por óleo de coco saponificado, óleo de coco, água produzida e n-butanol é representado na figura 3.

Figura 3 - Diagrama pseudoternário do sistema OCS/n-Butanol/Água Produzida/ Óleo de Coco

De acordo com a Figura 3, observa-se que o diagrama apresentou três regiões bem definidas, uma de WIV, uma ampla região de WI e uma pequena região de Winsor II, região de interesse, por apresentar a fase aquosa em excesso. Acima de 60% C/T, tem-se apenas a fase de microemulsão (WIV), formada por micelas diretas, do tipo óleo em água. Com o aumento da quantidade de água no sistema, os tensoativos se ligam aos metais por interação eletrostática ocasionando a saturação da matéria ativa e fazendo com que parte do óleo presente na microemulsão se desprenda gerando excesso de óleo (WI). Com o aumento da fase aquosa e a diminuição da razão C/T, a interação tensoativo-água enfraquece até que a água se desprende do sistema ficando em equilíbrio com a microemulsão, formando micelas do tipo água em óleo (WII).

Observa-se que a região de WII apresenta composições em torno de 10% C/T, ou seja, é possível tratar uma grande quantidade de água produzida utilizando pouca matéria ativa. Para o estudo foi escolhido o ponto de composição: 85% FA, 10% FO, e 5% C/T, apresentado na Figura 3.

As concentrações para os metais na água produzida e na água produzida tratada pelo sistema microemulsionado, bem como os percentuais de extração dos metais, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Concentrações de metais na água produzida sintética e da água produzida tratada.

Metais	AP (ppm)	APT (ppm)	%E
Bário	5,261	0,736	86,01
Cálcio	801,4	62,0	92,26
Cromo	6,908	0,351	94,88
Estrôncio	92,3	39,62	57,07
Ferro	19,53	0	100
Lítio	4,571	3,955	13,47
Magnésio	288	274,8	4,60
Manganês	3,327	0,652	80,40

Legenda: AP – Água Produzida; APT – Água Produzida Tratada.

Como observado na tabela 1, o sistema de microemulsão escolhido apresentou ótimas porcentagens de extração, com mais de 90% de extração para Cálcio, Cromo e Ferro, mais de 80% para Bário e Manganês, e quase 60% para Estrôncio. O magnésio possui uma carga nuclear efetiva baixa, logo sua interação com a cabeça do tensoativo é menor comparado com os outros metais, e assim apresentou baixo percentual de extração nessas condições.

A baixa extração do lítio se deve ao fato de ser um elemento monovalente e, portanto, a parte iônica permanece interagindo com a fase aquosa, devido sua força iônica ser menor que os metais bivalentes, que por apresentarem uma força maior de atração, atraem a parte aniônica do tensoativo

consequentemente aumentando a extração (NASCIMENTO, 2014; OLIVEIRA, 2014). Para potássio houve um incremento de concentração na água produzida tratada, podendo ter sido provocado por alguma interferência durante a síntese do OCS.

A tabela 2 apresenta as concentrações máximas permitidas pelo CONAMA 430/11 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Tabela 2 - Concentrações máximas de metais permitidas pela legislação (CONAMA 430/11) e as concentrações de metais na água produzida tratada.

Metais	APT (ppm)	CONAMA 430/11 (ppm)
Bário	0,736	5
Cromo	0,351	1
Ferro	0	15
Lítio	3,955	1,5
Manganês	0,652	1

Cálcio, Estrôncio e Magnésio não são mencionados na resolução do CONAMA, mas são metais que precisam ter suas concentrações controladas, já que são metais responsáveis pela dureza da água, principalmente o cálcio e o magnésio.

As concentrações de bário, cromo, ferro e manganês na água produzida tratada se mostraram abaixo da máxima permitida para o descarte pelo CONAMA. O lítio foi o único dos metais que teve concentração acima do permitido para o descarte.

Conclusões

O sistema microemulsionado utilizando óleo de coco como fase orgânica conseguiu formar uma pequena região de Winsor II, onde o ponto de 5% C/T, 10% FO e 85% FA obteve-se uma extração eficiente de metais da água produzida, utilizando uma quantidade baixa de matéria ativa. As remoções de bário, cromo, ferro e manganês foram suficientes para o enquadramento da água para descarte segundo os parâmetros da legislação do CONAMA 430/11, portanto o uso de sistema microemulsionado utilizando óleo de coco como fase orgânica constitui-se em uma alternativa para o uso no tratamento de água produzida para o descarte.

Agradecimentos

CNPq, UFRN, Laboratório de Tecnologia em Tensoativos e NUPPRAR.

Referências Bibliográficas

APHA; AWWA; WPCF. (2005). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21th ed. Washington D.C.: American Public Health Association, 1153 p.

AZETSU-SCOTT, K, YEATS, P, WOHLGESCHAFFEN, G, et al. **Precipitation of heavy metals in produced water: influence on contaminant transport and toxicity**. Mar Environ Res 2007; 63:146–67, 2007.

CONAMA. *Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. 'Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes'.* Diário Oficial da União n. 53, de 18 de Março de 2005.

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. **Produced water treatment technologies.** International Journal of Low-Carbon Technology, 2012.

MENESES, Z. I. **Extração de boro de água produzida sintética por sistema microemulsionado.** Natal. UFRN, 2011. 104p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

MOURA, M.C.P.A. **Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris.** Natal: 1997. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.

NASCIMENTO, Y. I. F.; CARVALHO, C. N.; MACHADO, S. F.; DANTAS, T. N. De C.; MELO, K. R. De O. **Análise da Influência do pH e da Concentração de Matéria Ativa na Extração de Ânions em Água Produzida Sintética Utilizando Sistemas Microemulsionados.** Anais do 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Aracaju: ABPG, 2013.

NASCIMENTO, Y. I. F. **Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistema microemulsionado.** 2014. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

OLIVEIRA, G. V. B.; NASCIMENTO, Y. I. F.; ALVES, J. D. B.; DANTAS, T. N. C.. **Avaliação qualitativa da germinação do girassol irrigado com água produzida tratada por sistemas microemulsionados.** Anais do II Congresso Nacional de Engenharia De Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016, Natal. Editora Realize, 2016. v. 1. ISSN 2446-8339.

OLIVEIRA, M. R. **Eficiência de extração de cobre e níquel utilizando sistemas microemulsionados bifásicos e trifásicos.** Natal. UFRN, 2014. Dissertação (Tese de Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

RAMOS, A. C. **Extração de tungstênio utilizando microemulsões.** Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1996.

ROSSI, C.G.F.T; DANTAS, T.N de C.; NETO, A.A.D; MACIEL, M.A.M. **Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial.** Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra, Seropédica. 2007. 26: 22 p. 2007.

STROMGREN, T.; SÖRSTRÖM, S. E.; SCHOU, L; KAARSTAD, L; AUNAAS, T.; BRAKSTAD, O. G. & JOHANSEN, O. 1995. **Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion.** Mar. Environ. Res., 40(2):147-169., 1995.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro: Internciência, 2001. 271 p.

WINSOR, P.A. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds Butterworths Scientific Publications.** London, 207p, 1954.